



**FILIPA
REIS MENDONÇA
FERNANDES**

**DESENVOLVIMENTO DE NOVAS SOLUÇÕES
ANTI-PÓ**



**FILIPA
REIS MENDONÇA
FERNANDES**

**DESENVOLVIMENTO DE NOVAS SOLUÇÕES
ANTI-PÓ**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Carmen Sofia da Rocha Freire Barros, Investigadora Principal do CICECO-Instituto de Materiais de Aveiro, da Universidade de Aveiro e co-orientação da Doutora Sarah Lagorsse Pontes, responsável pelo Departamento de Desenvolvimento do Produto, da Amorim Top Series.

Dedico este trabalho aos meus pais e à minha irmã. Por todo o apoio.

o júri

presidente

Professora Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre
Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Sarah Lagorsse de Ribeiro Pontes
Responsável Pelo Departamento de Desenvolvimento de Produto, Amorim Top Series

Agradecimentos

Obrigada a toda a minha família, principalmente aos meus pais e à minha irmã, pela força, apoio e carinho, não só ao longo destes cinco anos, mas ao longo da minha vida.

Um agradecimento muito especial ao Jorge Moreira, pelo apoio e orientação prestados durante o estágio realizado no âmbito deste projeto. Obrigada por todo o acompanhamento e por estares sempre disponível para me ajudar e me ouvires. Foi um prazer enorme trabalhar contigo.

Obrigada à Doutora Sarah Pontes pela oportunidade de trabalhar nesta empresa. Foi uma experiência que me fez crescer tanto a nível pessoal como profissional.

A todos os trabalhadores da unidade Amorim Top Series, pela ajuda e ensino prestado durante o projeto, em especial ao Departamento de Desenvolvimento e ao Departamento de Qualidade do Produto.

Um obrigado especial ao Jorge Carvalho, ao Hugo Duarte e à Susana Guedes, por todos os conselhos e ensinamentos, tanto pessoais como profissionais.

Obrigada aos meus colegas de estágio, Mariana Cruz, Margarida Silva e João Costa, pela amizade e companheirismo ao longo destes meses.

À professora Carmen Freire, orientadora académica, pela orientação e pelas críticas construtivas para a realização deste projeto.

Ao Diogo Pires, pela força, pela amizade e pela ajuda. Foste essencial neste percurso.

A todos os meus amigos, pela aventura e companheirismo. À Daniela e ao João, sem vocês não seria capaz.

Resumo

Um dos principais obstáculos na utilização de rolhas de cortiça como vedante de bebidas espirituosas provém da libertação de partículas de cortiça e migração de taninos para a bebida, que podem ser reduzidas com a aplicação de tratamentos na superfície das rolhas. A presente dissertação, desenvolvida na unidade de negócios Amorim Top Series, teve como objetivo principal o desenvolvimento e implementação, à escala industrial, de novos tratamentos de superfície, mais resistentes, capazes de criar uma maior proteção na superfície da rolha, diminuindo a libertação de partículas de cortiça para a bebida. Os tratamentos desenvolvidos e testados foram à base de elastómeros de silicone e/ou de parafinas com diferentes pontos de fusão. Adicionalmente, este projeto envolveu também a caracterização de rolhas tratadas com diferentes soluções de quitosano, um biopolímero, que foram submetidas a um teste de envelhecimento, em garrafas com uma solução etanólica ácida, durante seis meses.

Para a validação dos tratamentos à base de elastómeros de silicone e parafinas, começou-se por aplicar os diversos tratamentos de superfície nas rolhas e proceder à sua caracterização física e química, que consistiu em quantificar as partículas de cortiça que são libertadas e se, após a aplicação do tratamento, as rolhas apresentam as propriedades necessárias para a sua utilização como vedante. Assim, a partir do teste de quantificação de teor de pó, em condições próximas da realidade (solução etanólica ácida, de etanol a 40 % (V/V) e 3 % (V/V) de ácido acético) obteve-se valores de $0,11 \text{ mg} \cdot \text{rolha}^{-1}$ e $0,15 \text{ mg} \cdot \text{rolha}^{-1}$ para rolhas com os tratamentos à base de elastómeros de silicone e de parafina com ponto de fusão entre 80-85 °C e 56-68 °C, respetivamente. Como forma de comparação foram consideradas rolhas com dois tratamentos já implementados na unidade industrial: R4 (óleos de silicone e parafina) e R0 (parafina) que, nas mesmas condições, libertam $2,07 \text{ mg} \cdot \text{rolha}^{-1}$ e $1,98 \text{ mg} \cdot \text{rolha}^{-1}$ de partículas, respetivamente.

No que diz respeito à caracterização das rolhas revestidas com quitosano, realizou-se uma análise visual das soluções contidas nas garrafas (solução de etanol a 40 % (V/V) e 3 % (V/V) de ácido acético), de forma a observar se ocorreu a alteração da cor, devido à migração de compostos fenólicos, e se existiam partículas nas soluções. Desta análise, foi possível verificar que ocorreu a alteração da cor de algumas soluções e foi possível observar a existência de partículas, sendo estas alterações mais notórias nas garrafas que, durante os seis meses, foram armazenadas na posição horizontal. Por fim, realizou-se uma caracterização das rolhas de cortiça (Naturais e NeutroTop) com o intuito de verificar as diferenças físicas (diâmetro, absorção de líquidos e forças de inserção e extração) que estas apresentam após o período do ensaio. Concluiu-se que os tratamentos de quitosano asseguram as propriedades das rolhas necessárias para serem utilizadas como vedantes e garantem impermeabilidade. A perda de diâmetro observada corresponde às compressões das rolhas e, relativamente às forças de extração, apenas as rolhas Naturais é que apresentaram forças aceitáveis.

Keywords

Cork, surface treatment, dust, paraffin, silicon elastomer and chitosan.

Abstract

One of the main obstacles in the use of cork stoppers as spirituous drinks sealant comes from the release of cork particles into the drink, that can be reduced by the application of treatments on the surface of the cork stopper.

In this context, the present dissertation, developed in the Amorim Top Series business unit, had as main objective the development and implementation, on an industrial scale, of new surface treatments, more resistant, capable of create a greater protection on the stopper surface, reducing the release of cork particles into the drink. These treatments were based on silicon elastomers and/or paraffins with different melting temperatures. Beyond this objective, this project also consisted on the characterization of cork stoppers treated with different chitosan solutions, a biopolymer, which were submitted to an ageing test for six months, in bottles with an acidic ethanolic solution.

In order to validate the treatments based on silicone elastomers and paraffins, several surface treatments were applied for subsequent physical and chemical characterization, that consisted of quantifying the particles released and whether if after the application of the treatment, the stoppers have the required properties for their use as a seal. Thus, from the dust quantification test, under conditions close to reality (acidic ethanolic solutions with ethanol 40 % (V/V) and 3 % (V/V) of acetic acid) values of $0.11 \text{ mg} \cdot \text{stopper}^{-1}$ and $0.15 \text{ mg} \cdot \text{stopper}^{-1}$ were obtained for stoppers with treatments based on silicon elastomers and paraffin with a melting point between 80-85 °C and 56-58 °C, respectively. As a way of comparison, stoppers with two treatments already implemented in the business unit were used: R4 (silicon oils and paraffin) and R0 (paraffin), that, under the same conditions, release $2.07 \text{ mg} \cdot \text{stopper}^{-1}$ and $1.98 \text{ mg} \cdot \text{stopper}^{-1}$ of particles, respectively.

Regarding the characterization of the stoppers coated with chitosan, a visual analysis of the solutions contained in the bottles (solutions with ethanol 40 % (V/V) and 3 % (V/V) of acetic acid), was performed in order to observe if there was a change in colour due to the migration of phenolic compounds and if there were particles in the solutions. From this analysis it was possible to verify that there was a change in the colour of some solutions and it was possible to observe the existence of particles, being these changes more noticeable in the bottles that, during the six months, were stored in a horizontal position. Finally, a characterization of the cork stoppers (Natural and NeutroTop) was performed in order to verify the physical differences (diameter, liquid absorption and insertion and extraction forces) that they present after the testing period, assessing whether they present the necessary properties to be used as a sealant. It was concluded that the chitosan treatments ensure the necessary properties to be use as a sealant and ensure impermeability. The observed diameter loss corresponds to the compressions of the stopper and, relatively to the extraction forces, only the Natural cork stoppers presented acceptable forces.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	XVII
ÍNDICE DE TABELAS.....	XIX
ABREVIATURAS.....	XXI
ENQUADRAMENTO	1
I. CONTEXTUALIZAÇÃO.....	1
II. APRESENTAÇÃO DA EMPRESA	2
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	5
1.1. CORTIÇA	5
1.1.1. MORFOLOGIA DA CORTIÇA	5
1.1.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA	7
1.2. ROLHAS DE CORTIÇA	9
1.2.1. TIPOS DE ROLHAS DE CORTIÇA.....	9
1.2.2. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ROLHAS	10
1.3. TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE	13
1.3.1. PARAFINA	13
1.3.2. SILICONE.....	14
1.3.3. QUITOSANO.....	18
CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS	21
2.1. MATERIAIS.....	21
2.2. MÉTODOS.....	23
2.2.1. APLICAÇÃO DOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE.....	23
2.2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS ROLHAS TRATADAS	25
2.2.2.1. QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE PÓ LIBERTADO	25
2.2.2.2. QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE TRATAMENTO	25
2.2.2.3. TESTE DE COLAGEM	26
2.2.2.4. FORÇAS DE INSERÇÃO E DE EXTRAÇÃO.....	27
2.2.2.5. TESTE DE ABSORÇÃO EM ESTUFA.....	28
2.2.2.6. TESTE DE CAPILARIDADE	28
2.2.2.7. TESTE DE MOLHABILIDADE.....	29
2.2.2.8. TESTE DE MIGRAÇÃO DE COR	29
2.2.2.9. TESTE DE ENVELHECIMENTO.....	30
TESTE A.....	30

TESTE B	31
2.2.2.10. ANÁLISE VISUAL	31
CAPÍTULO 3 - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	33
3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS TRATAMENTOS À BASE DE ELASTÓMEROS DE SILICONE E DE PARAFINAS	33
3.1.1. QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE PÓ <i>STANDARD</i>	33
3.1.2. QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE TRATAMENTO	35
3.1.3. TESTE DE COLAGEM	36
3.1.4. FORÇAS DE INSERÇÃO E DE EXTRAÇÃO	38
3.1.5. TESTE DE ABSORÇÃO EM ESTUFA	39
3.1.6. TESTE DE CAPILARIDADE	40
3.1.7. TESTE DE MOLHABILIDADE	42
3.1.8. TESTE DE QUANTIFICAÇÃO DE TEOR DE PÓ NUMA SOLUÇÃO ALCOÓLICA	43
3.1.9. TESTE DE MIGRAÇÃO DE COR	45
3.2. CARACTERIZAÇÃO DO ENSAIO DE ENVELHECIMENTO DE ROLHAS TRATADAS COM QUITOSANO	46
3.2.1. ANÁLISE VISUAL	46
3.2.1.1. TESTE A	46
3.2.1.2. TESTE B	49
3.2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS ROLHAS	50
3.2.2.1. TESTE A	50
3.2.2.2. TESTE B	53
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO	55
BIBLIOGRAFIA	57
ANEXO I – RESULTADOS VISUAIS DO ENSAIO DE ENVELHECIMENTO ACELERADO DO QUITOSANO	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Organograma das unidades de negócios da Corticeira Amorim. ^[2]	2
Figura 2 - Diferentes tipos de rolhas produzidas no Grupo Amorim: (A) – Rolha Natural; (B) – Acquamark; 3	
Figura 3 - Segmentos de mercado da Amorim Top Series. ^[5]	4
Figura 4 - Esquema representativo da formação de camadas da cortiça. ^[13]	6
Figura 5 - a: Imagem microscópica da secção radial da cortiça natural; b: Esquema representativo da disposição celular na secção de crescimento da cortiça. ^[13]	6
Figura 6 - Composição química da cortiça. ^{[6],[11]}	7
Figura 7 - Estrutura química da celulose. ^[17]	8
Figura 8 - Estrutura química de dois compostos fenólicos presentes na cortiça: a)-Ácido Gálico; b)-Ácido Elágico. ^[11]	8
Figura 9 - Tipos de rolhas de cortiça utilizadas na produção de rolhas capsuladas, da esquerda para a direita: rolha Natural, rolha colmatada, rolha microaglomerada e um exemplo de rolha capsulada. ^[3]	9
Figura 10 - Esquema do processo de produção de rolhas de cortiça.	10
Figura 11 - Estrutura química da unidade de repetição do poli(dimetilssiloxano). ^[30]	14
Figura 12 - Mecanismo da reação de cura por condensação dos elastómeros RTV-1 e RTV-2. ^[34]	16
Figura 13 - Mecanismo da reação de cura por adição dos elastómeros RTV-2, LSR e HTV. ^[34]	17
Figura 14 - Estrutura química do quitosano: n- número de unidades de N-acetil-D-glucosamina; m- número de unidades de D-glucosamina. ^[37]	18
Figura 15 - a) Estrutura química do glioxal; b) Produto final da reação entre o glioxal e os grupos amina do quitosano; c) Produto final da reação entre o glioxal e os grupos hidroxilo do quitosano. ^[45]	19
Figura 16 - Equipamento utilizado para a aplicação dos tratamentos de superfície à base de elastómeros de silicone e de parafinas.	23
Figura 17 - Mesa de colagem.	27
Figura 18 - Equipamento ExtraLab Plus usado no teste de forças de inserção e extração: 1- base para a garrafa; 2- garras que executam o processo de inserir e extrair a rolha.	27
Figura 19 - Teste de capilaridade.	29
Figura 20 - Teste de molhabilidade.	29
Figura 21 – Resultados obtidos para o teor médio de pó standard libertado em contacto com água, em mg.rolha ⁻¹ , para as rolhas com os tratamentos de superfície à base de parafinas e/ou elastómeros de silicone e para os tratamentos já existentes.	34
Figura 22 – Resultados obtidos no teste de quantificação de teor de tratamento para as rolhas com os tratamentos de superfície que contêm parafina.	35
Figura 23 - Resultados obtidos no teste de colagem das rolhas com os tratamentos EA, EB, P1, P2 e P3.	36
Figura 24 - Resultados obtidos no teste de colagem das rolhas com os tratamentos EA1, EA2, EA3, EB1 e EB2.	37
Figura 25 - Resultados obtidos no teste de colagem após retificação das rolhas.	37

Figura 26 - Resultados obtidos para as forças de inserção, em daN, das rolhas com os tratamentos estudados.	38
Figura 27 - Resultados obtidos para as forças de extração, em daN, das rolhas com os tratamentos estudados.	38
Figura 28 - Resultados obtidos no teste de absorção em estufa com água e com uma solução etanólica a 50 % (V/V).	40
Figura 29 - Resultados obtidos no teste de capilaridade das rolhas sem tratamento e com os tratamentos já implementados na unidade industrial.	41
Figura 30 - Resultados obtidos para o teste de capilaridade das rolhas com os tratamentos estudados.	41
Figura 31 - Resultados obtidos no teste de molhabilidade realizado às rolhas com todos os tratamentos.	42
Figura 32 - Resultados obtidos no teste de quantificação de teor de pó numa solução etanólica.	44
Figura 33 - Resultados obtidos no teste de migração de cor para as rolhas com os tratamentos R4, EB2 e EA3.	45
Figura 34 - Mudança de cor para os níveis 1 a 3.	47
Figura 35 - Resultados da análise visual para a avaliação do nível de cor das soluções vedadas com rolhas Naturais (A) e com rolhas NeutroTop (B).	47
Figura 36 - Resultados obtidos na análise visual para a deteção de partículas na solução.	48
Figura 37 - Fenómeno observado nas rolhas sem tratamento de superfície durante o ensaio de envelhecimento acelerado.	50
Figura 38 - Forças de inserção das rolhas tratadas com diferentes soluções de quitosano na posição horizontal e na posição vertical.	51
Figura 39 - Forças de extração das rolhas tratadas com diferentes soluções de quitosano na posição horizontal e na posição vertical.	51
Figura 40 – Resultados da absorção das rolhas tratadas com diferentes soluções de quitosano, após seis meses, para a posição horizontal e para a posição vertical.	52
Figura 41 – Resultados da diferença de diâmetros das rolhas tratadas com diferentes soluções de quitosano após seis meses, na posição horizontal e na posição vertical.	53
Figura 42 - Resultados da diferença de diâmetros das rolhas que passaram pelo teste de envelhecimento acelerado, após 7 dias e após 14 dias.	54

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Designação dos tratamentos de superfície à base de elastómeros de silicone e parafinas desenvolvidos.....	21
Tabela 2 - Designação dos tratamentos de superfície com quitosano e respetiva composição química.....	22
Tabela 3 - Métodos e respetivos testes de controlo de qualidade realizados na unidade industrial Amorim Top Series.	24

ANEXOS

Tabela I 1 - Resultados, em formato digital, do aspeto das rolhas antes, ao fim de 7 dias e ao fim de 15 dias do teste de envelhecimento acelerado.....	61
Tabela I 2 - Resultados, em formato digital, da avaliação da cor e da presença de partículas nas soluções contidas nas garrafas durante o teste de envelhecimento acelerado.....	62

ABREVIATURAS

<i>Abs</i>	Absorvência
<i>% Absorvida</i>	Quantidade de líquido absorvido pelas rolhas (%)
<i>CIPR</i>	Código Internacional das Práticas Rolheiras
d_f	Diâmetro final das rolhas (<i>mm</i>)
d_i	Diâmetro inicial das rolhas (<i>mm</i>)
<i>EA</i>	Tratamento de superfície à base de elastômero de silicone A
<i>EA1</i>	Tratamento de superfície à base de elastômero de silicone A e parafina com ponto de fusão entre 90 e 100 °C
<i>EA2</i>	Tratamento de superfície à base de elastômero de silicone A e parafina com ponto de fusão de 56 e 58°C
<i>EA3</i>	Tratamento de superfície à base de elastômero de silicone A e parafina com ponto de fusão entre 80 e 85 °C
<i>EB</i>	Tratamento de superfície à base de elastômero de silicone B
<i>EB1</i>	Tratamento de superfície à base de elastômero de silicone B e parafina com ponto de fusão 56 e 58°C
<i>EB2</i>	Tratamento de superfície à base de elastômero de silicone B e parafina com ponto de fusão entre 56 e 58°C
m_f	Massa final (<i>g</i>)
m_i	Massa inicial (<i>g</i>)
$m_{pó}$	Quantidade de pó libertado por rolha ($mg \cdot rolha^{-1}$)
$m_{tratamento}$	Quantidade de tratamento presente na rolha ($mg \cdot rolha^{-1}$)
<i>n</i>	Número de rolhas
<i>N</i>	Rolhas Naturais
<i>NT</i>	Rolhas NeutroTop
<i>P1</i>	Tratamento de superfície à base de parafina com ponto de fusão entre 90 e 100 °C
<i>P2</i>	Tratamento de superfície à base de parafina com ponto de fusão entre 80 e 90 °C
<i>P3</i>	Tratamento de superfície à base de parafina com ponto de fusão entre 80 e 85 °C
<i>Q1</i>	Tratamento de superfície à base de uma solução de quitosano dissolvido em ácido acético
<i>Q2</i>	Tratamento de superfície à base de uma solução de quitosano dissolvido em ácido acético com plastificante
<i>Q3</i>	Tratamento de superfície à base de uma solução de quitosano dissolvido em ácido acético com plastificante e agente reticulante
<i>RT</i>	Rolhas Tratadas

<i>R0</i>	Tratamento de superfície à base de parafina, já implementado na unidade industrial Amorim Top Series
<i>R4</i>	Tratamento de superfície à base de parafina e óleos de silicone, já implementado na unidade industrial Amorim Top Series
<i>ST</i>	Sem tratamento
<i>t</i>	Tempo (<i>dias</i>)
Δd	Diferença do diâmetro das rolhas (<i>mm</i>)

ENQUADRAMENTO

I. CONTEXTUALIZAÇÃO

A presente dissertação foi desenvolvida no Departamento de Desenvolvimento do Produto da unidade de negócios Amorim Top Series. Esta unidade produz rolhas capsuladas para bebidas espirituosas.

Uma das principais limitações associadas à utilização de rolhas de cortiça como vedante é a possível libertação de pequenas partículas de cortiça e a migração de taninos para a bebida. As bebidas espirituosas contêm um elevado teor alcoólico e são bebidas translúcidas. Para além de ser mais visível a presença de partículas, estas bebidas são mais agressivas para as rolhas e para os respetivos tratamentos de superfície aplicados.

Atualmente, os tratamentos implementados no grupo Amorim são à base de parafinas (sólidas, pulverizadas após fusão, ou em emulsão) e/ou de silicones sob a forma de óleos. Os tratamentos à base de parafina fundida utilizam parafina com um ponto de fusão de 56-58 °C. Durante o transporte das garrafas, as rolhas podem estar sujeitas a temperaturas muito elevadas (superiores a 40 °C), podendo levar à migração do tratamento para a bebida, deixando a rolha desprotegida. Desta forma, torna-se essencial desenvolver tratamentos mais estáveis que assegurem a proteção da rolha, minimizando a libertação de pó de cortiça. Para além de proteção, os tratamentos têm de facilitar o processo de inserção e de extração da rolha nas garrafas, melhorar a capacidade de vedação e garantir a impermeabilidade da cortiça evitando a migração dos compostos fenólicos, taninos.

Com o objetivo de melhorar o desempenho das rolhas com a aplicação de tratamentos de superfície, este projeto encontra-se dividido em duas partes principais. A primeira parte consistiu no desenvolvimento de novos tratamentos de superfície, mais resistentes, e posterior validação dos mesmos, a nível industrial. Com vista a minimizar a libertação de partículas de cortiça, os tratamentos desenvolvidos foram à base de parafinas, com diferentes pontos de fusão (80-85 °C, 80-90 °C e 90-100 °C), à base de elastómeros de silicone e uma combinação dos dois componentes. De forma a validar estes tratamentos, foram utilizados diversos métodos de controlo para garantir que, após o tratamento, as rolhas apresentam as características essenciais para a sua utilização como vedante.

A segunda parte focou-se na caracterização de rolhas com tratamentos de superfície à base de quitosano. Estas foram submetidas a um teste de envelhecimento em garrafas que continham soluções etanólicas ácidas. O teste teve a duração de seis meses e, após este período, avaliaram-se visualmente as soluções alcoólicas de forma a observar a alteração de cor, devido à migração dos taninos, e a presença de partículas suspensas na solução. Efetuou-se também uma caracterização das rolhas para avaliar as diferenças físicas que estas apresentam após os seis meses de envelhecimento.

O trabalho desenvolvido resultou na presente dissertação, que se encontra dividida em quatro capítulos. O primeiro capítulo consiste numa introdução relativa ao tema em estudo. Neste é realizada uma breve descrição da cortiça, dos diferentes tipos de rolhas e do processo produtivo destas. No mesmo capítulo é ainda feita uma revisão teórica sobre a etapa da aplicação de tratamentos de superfície das rolhas, referindo-se os produtos que foram aplicados ao longo deste projeto.

O segundo capítulo, Materiais e Métodos, consiste na descrição dos materiais utilizados ao longo do projeto e dos métodos experimentais aplicados. É ainda descrito o método de aplicação dos tratamentos de superfície. Os resultados obtidos experimentalmente são apresentados no terceiro capítulo, com a discussão dos mesmos. Por fim, no último capítulo, são sumariadas as principais conclusões obtidas ao longo do projeto, bem como algumas sugestões de trabalho futuro.

II. APRESENTAÇÃO DA EMPRESA

O Grupo Amorim foi fundado por António Alves de Amorim em 1870 e é a maior empresa mundial de produtos de cortiça.^[1] Tornou-se uma das multinacionais mais empreendedoras e dinâmicas de origem portuguesa sob o lema “*nem um só mercado, nem um só cliente, nem uma só divisa, nem um só produto*”, sendo hoje líder mundial no setor da cortiça.^[1] De forma a apostar na inovação e na diversificação, o grupo possui diversas empresas espalhadas pelo mundo, em áreas económicas como a cortiça, a vinicultura e o enoturismo.^[1]

Dentro da área da cortiça, o Grupo Amorim encontra-se dividido em diversas unidades de negócio: Matérias-Primas, Rolhas, Aglomerados Compósitos, Isolamentos e Revestimentos.^[2] A Corticeira Amorim investe muitos dos seus recursos na área da Investigação e Desenvolvimento.^[3] Na Figura 1 encontra-se um organograma da Corticeira Amorim e das unidades de negócios que o compõem.^[2]

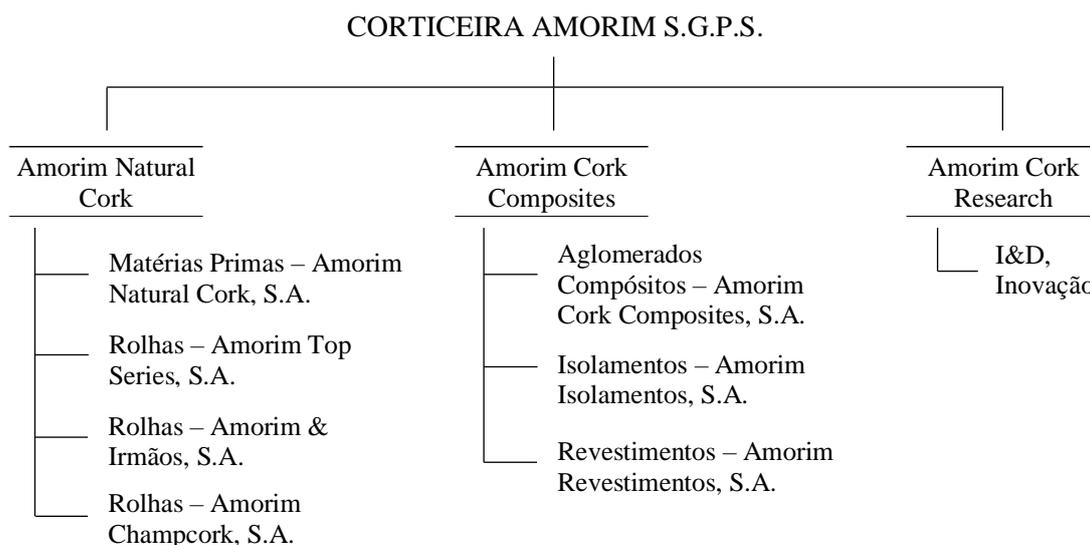


Figura 1 - Organograma das unidades de negócios da Corticeira Amorim.^[2]

A Amorim Natural Cork produz rolhas para vinhos tranquilos, vinhos efervescentes e bebidas espirituosas. Existem diversos tipos de rolhas produzidas nas várias unidades que compõem o Grupo Amorim (Figura 2), entre elas: Rolha Natural, Acquamark®, Twin Top EVO®, Neutrocork®, Twin Top®, Advantec®, Spark®, Rolha Aglomerada, Advantec Colours®, TopSeries® e Helix®. Estas rolhas são produzidas tendo em consideração os diferentes tipos de bebida que se pretende vedar.^{[2],[3]}



Figura 2 - Diferentes tipos de rolhas produzidas no Grupo Amorim: (A) – Rolha Natural; (B) – Acquamark; (C) – Twin top EVO; (D) – Neutrocork; (E) – Twin Top; (F) – Advantec; (G) – Spark; (H) – Rolha aglomerada; (I) – Advantec Colours; (J) – TopSeries; (K) – Helix.^[3]

As bebidas espirituosas são bebidas de elevado teor alcoólico (geralmente acima de 40 % de teor em álcool) e cujo consumo é prolongado, ou seja, o conteúdo não é consumido na sua totalidade na primeira utilização. Para tal, são necessárias rolhas específicas que facilitem o processo de abertura e fecho das garrafas, de forma a ser possível a sua reutilização - rolhas capsuladas.

As rolhas capsuladas são produzidas na unidade Amorim Top Series e consistem em rolhas de cortiça Natural, microaglomerada (NeuroTop) ou colmatada, com uma cápsula colada no seu topo. Esta cápsula pode ser de madeira, cerâmica, metal, plástico ou vidro. Para além da função decorativa, as cápsulas permitem facilitar a reutilização da rolha, permitindo a fácil inserção e extração desta na garrafa.^[4]

A Amorim Top Series exporta para mais de 100 países e divide o seu produto final em quatro segmentos de mercado: *Prestige*, *Elegance*, *Premium* e *Classic Value*.^{[3],[4]} A rolhas capsuladas *Prestige* são as mais luxuosas e exclusivas, apresentando no seu topo uma cápsula com materiais nobres e metais preciosos. Seguem-se as rolhas *Elegance* que possuem um design único e diferenciado e que apresentam no seu topo uma cápsula de cerâmica, madeira, metal ou plástico metalizado. As rolhas *Premium* apresentam cápsulas de madeira ou plástico com personalização. As rolhas *Classic Value* são rolhas com cápsulas de plástico ou madeira sem personalização.^{[3],[4]} Na Figura 3 encontram-se exemplos dos segmentos acima referidos.^[5]



Figura 3 - Segmentos de mercado da Amorim Top Series.^[5]

A Amorim Top Series não é responsável pela produção do corpo de cortiça a partir da prancha em cortiça. Nesta unidade, a matéria prima, na forma de corpo cilíndrico, é transformada nas dimensões finais no setor de acabamentos mecânicos, é lavada, escolhida e tratada, de acordo com as especificações do cliente. Para além de rolhas capsuladas, esta unidade também comercializa invólucros de PVC e de estanho, bem como muselet (estrutura de arame utilizado em champanhes).

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

“É um material natural, com fortes mais-valias aos níveis do tato e do olfato, de grande versatilidade, o que permite que seja facilmente esculpido, cortado, moldado e formado.”

Herzog & de Meuron

1.1. CORTIÇA

A cortiça é uma matéria-prima natural proveniente do sobreiro, *Quercus suber L.*^{[6],[7]} O sobreiro encontra-se maioritariamente na região do Mediterrâneo Ocidental (Portugal, Espanha, Sul de França, Norte de África e uma parte da Itália), região onde existem as condições necessárias para o seu crescimento, como o clima (temperaturas elevadas) e as condições do solo (escassez de água).^{[6]-[8]} Portugal é o maior produtor de cortiça a nível mundial, e é na zona do Alentejo que se encontra a maior área de plantação do sobreiro, denominada por montado.^[9]

A cortiça é um tecido suberoso que corresponde à casca externa do sobreiro.^[10] É um material totalmente reciclável e reutilizável, permitindo a sua utilização de forma sustentável.^{[11],[12]} Após a extração da casca do sobreiro (descortiçamento), que ocorre de 9 em 9 anos, esta regenera de forma natural, produzindo assim cortiça de forma cíclica. O sobreiro vive cerca de 150 a 200 anos, permitindo cerca de 20 descortiçamentos.^{[6],[9]}

1.1.1. MORFOLOGIA DA CORTIÇA

A cortiça é um tecido homogéneo que apresenta uma estrutura formada por células prismáticas com paredes finas suberificadas, geradas a partir de um tecido meristemático, o felogénio.^{[8],[11]} O felogénio apresenta capacidade de divisão celular e é durante a Primavera/Verão que ocorre a sua maior atividade. Nesta altura, são formadas células longas e finas, criando uma camada mais espessa e menos densa. No Outono/Inverno as células formadas são mais curtas e grossas, criando camadas mais densas.^{[8],[13]} O equilíbrio entre as camadas influencia as propriedades elásticas da cortiça. Estas diferenças resultam na formação dos anéis de crescimento onde se observam tonalidades mais claras, das células formadas na Primavera, e mais escuras, das células formadas no Inverno.^[13]

O descortiçamento do sobreiro provoca a exposição da parte exterior do entrecasco. Devido à sobreposição das camadas mais recentes, a parte exterior do entrecasco vai sendo empurrada, originando a raspa, que é o principal constituinte da parte externa da cortiça. A última camada do crescimento anual corresponde à parte interna do tecido suberoso e é designada por barriga.^[13] Esta

possui pouca elasticidade e é constituída por poros, orifícios dos canais lenticulares, que permitem a interação entre o meio ambiente e o interior da árvore.^[13]

A distribuição, quantidade e dimensão dos poros são fatores que influenciam a qualidade da cortiça. Quanto menor a porosidade, melhor é a qualidade da cortiça.^[13] É devido a estes poros que ocorre a libertação de pequenas partículas de cortiça para a bebida, sendo que esta aumenta com a diminuição da qualidade da rolha. Na Figura 4 encontra-se um esquema representativo da formação das camadas da cortiça.^[13]

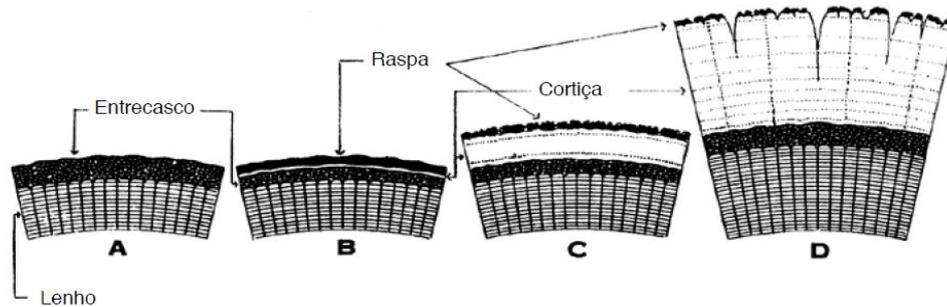


Figura 4 - Esquema representativo da formação de camadas da cortiça.^[13]

As células da cortiça estão dispostas de forma compacta.^[12] O conteúdo dos espaços livres desaparece durante o crescimento. Posteriormente, ocorre um processo de suberificação (impermeabilização) das membranas celulares.^[13]

Estas células possuem uma forma de prisma retangular regular e apresentam-se empacotadas em colunas paralelas à direção radial da árvore (Figura 5).^{[10],[12]} As células comunicam entre si por microcanais que atravessam a parede celular. A estrutura regular da cortiça é responsável pela resistência ao atrito que esta apresenta.^[8]

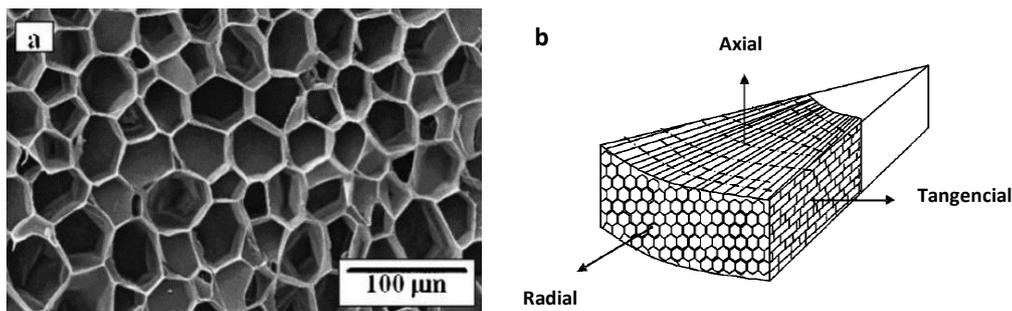


Figura 5 - a: Imagem microscópica da secção radial da cortiça natural; b: Esquema representativo da disposição celular na secção de crescimento da cortiça.^[13]

A parede celular da cortiça é constituída por cinco camadas: duas de natureza celulósica, duas mais interiores suberificadas (suberina e ceras), que conferem impermeabilidade, e uma camada lenhificada que confere rigidez e estrutura. Os canais lenticulares presentes na cortiça são aproximadamente cilíndricos e crescem na direção radial.^[8]

1.1.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química da cortiça varia de acordo com a localização geográfica do sobreiro, as condições do clima e do solo, a origem genética, a idade (virgem ou amadia) e as condições de crescimento.^[6]

Contudo, de uma maneira geral, a cortiça é maioritariamente composta por suberina, seguida de lenhina, polissacarídeos e de compostos extratáveis. Em quantidades mais reduzidas podem ainda existir compostos inorgânicos, normalmente designados como cinzas (Figura 6).^{[6],[11]}

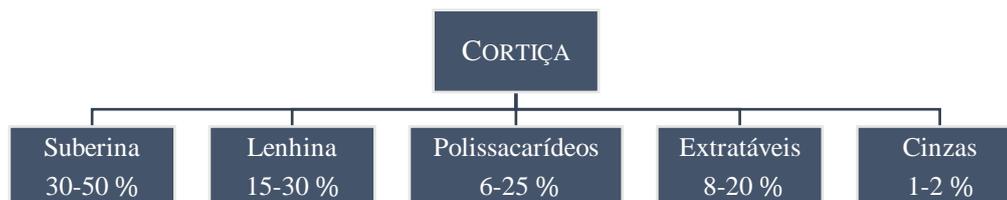


Figura 6 - Composição química da cortiça.^{[6],[11]}

A suberina é um polímero hidrofóbico de elevado peso molecular que confere propriedades únicas à cortiça tais como elasticidade, baixa densidade, impermeabilidade a gases e líquidos e baixa condutividade térmica e sonora.^{[11],[14]}

A sua estrutura na cortiça ainda não se encontra totalmente definida, no entanto, estudos confirmam que esta é um poliéster reticulado, composto essencialmente por três tipos de monómeros: glicerol, compostos alifáticos de cadeia longa e compostos aromáticos.^{[6],[10]} A fração alifática da suberina é constituída por cadeias de ácidos gordos do tipo ω -hidróxi e ácidos α, ω -dicarboxílicos, ligados entre si por unidades de glicerol.^{[10],[15]} O domínio aromático é dividido em duas partes distintas, uma composta por unidades de ácidos hidroxicinâmicos esterificadas com glicerol ou ácidos gordos do tipo ω -hidróxi, que se encontra no domínio alifático, e outra composta por unidades de ácidos hidroxicinâmicos ligadas entre si.^[15]

A lenhina, segundo componente maioritário da parede celular da cortiça, é um polímero de carácter aromático, responsável por promover suporte, rigidez e proteção às células da cortiça.^{[11],[16]}

Os polissacarídeos que se encontram na cortiça são a celulose e as hemiceluloses.^[10] A celulose é um homopolímero linear constituído por unidades de β -D-glucose, ligadas entre si por ligações glicosídicas $\beta(1 \rightarrow 4)$, tal como representado na Figura 7.^{[11],[17]} As hemiceluloses são heteropolímeros ramificados compostos por diferentes monómeros como D-glucose, D-galactose, D-manose, D-xilose, entre outros.^[11] A celulose também confere rigidez às células da cortiça.^[10]

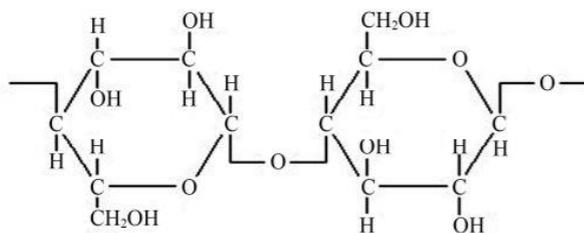


Figura 7 - Estrutura química da celulose.^[17]

Os compostos extratáveis são componentes orgânicos de baixo peso molecular que são extraídos da cortiça com o uso de solventes. Estes compostos não se encontram ligados covalentemente aos elementos estruturais da parede celular (suberina, lenhina e celulose) e são utilizados como mecanismo de defesa das plantas.^[6] Esta fração da cortiça pode ser dividida em dois grupos, de acordo com a sua solubilidade: alifáticos e fenólicos. Os compostos alifáticos, que incluem as ceras, os ácidos gordos e os triterpenos, são compostos que podem ser extraídos com solventes de baixa polaridade. Os compostos fenólicos, onde predominam os taninos, são extraídos com solventes polares como a água, o metanol ou o etanol. Os taninos são os compostos responsáveis pela cor acastanhada da cortiça.^{[6],[11]} Na Figura 8 encontram-se as estruturas químicas de dois compostos fenólicos existentes na cortiça: o ácido gálico (Figura 8 a)) e o ácido elágico (Figura 8 b)).^[11]

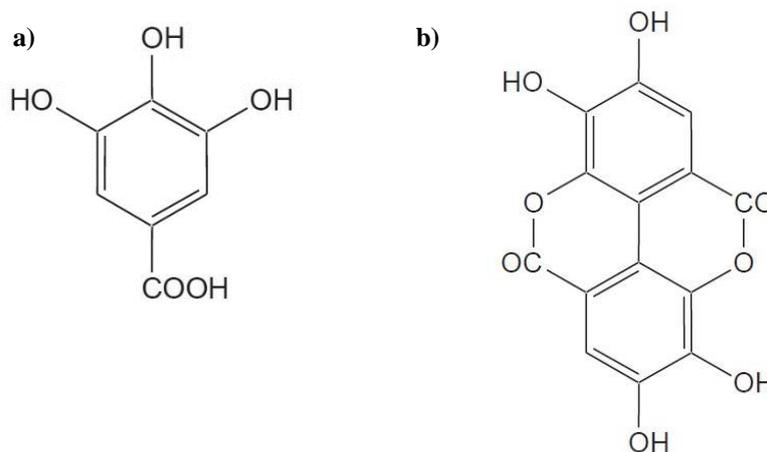


Figura 8 - Estrutura química de dois compostos fenólicos presentes na cortiça: a)-Ácido Gálico; b)-Ácido Elágico.^[11]

Por fim, os compostos inorgânicos, denominados por cinzas são os que estão presentes em menor quantidade. Nestes é possível encontrar compostos como o cálcio, sódio, enxofre e potássio.^[11]

1.2. ROLHAS DE CORTIÇA

A composição química da cortiça confere a esta propriedades tais como elasticidade, impermeabilidade a gases e a líquidos, compressibilidade e baixa densidade.^{[10],[18]} Devido a estas propriedades esta é considerada um material muito versátil, sendo por isso, utilizada em diversas áreas. A sua maior aplicação é no fabrico de rolhas para vinhos tranquilos, frisantes e bebidas espirituosas. No entanto, esta também é bastante utilizada em revestimentos e isolamentos.^{[8],[13]}

As rolhas de cortiça são caracterizadas de acordo com o seu calibre (diâmetro x altura), classe visual, o acabamento mecânico, o tipo de lavação e o tratamento de superfície aplicado. A classe visual das rolhas varia de acordo com o seu aspeto visual, sendo classificadas, por ordem decrescente de qualidade, como Flor, Extra, Superior, 1º, 2º, 3º, 4º e 5º.^[19]

1.2.1. TIPOS DE ROLHAS DE CORTIÇA

Como já referido, na unidade de negócios Amorim Top Series são produzidas rolhas capsuladas. Estas consistem numa rolha de cortiça Natural, colmatada ou microaglomerada, com uma cápsula no seu topo. (Figura 9).^[19]



Figura 9 - Tipos de rolhas de cortiça utilizadas na produção de rolhas capsuladas, da esquerda para a direita: rolha Natural, rolha colmatada, rolha microaglomerada e um exemplo de rolha capsulada.^[3]

As rolhas Naturais são obtidas diretamente de uma peça única de cortiça, pelo processo de brocagem. É um produto 100 % natural e apresenta propriedades físico-mecânicas que garantem uma boa vedação das bebidas.^[3] Quando a peça de cortiça não apresenta espessura suficiente para o fabrico de uma rolha, duas ou mais peças são coladas entre si, originando rolhas Naturais multipeça. A cola utilizada para a produção das rolhas são colas aprovadas para contacto alimentar.^[19]

As rolhas colmatadas são rolhas de cortiça Natural com maior porosidade (rolhas Naturais de fraca qualidade) cujos poros são preenchidos com uma mistura de pó de cortiça, que resulta da retificação das rolhas Naturais, e de cola.^[19] Estas rolhas apresentam uma aparência visual mais homogénea.^[19]

As rolhas microaglomeradas (NeuroTop) são fabricadas a partir de grânulos de cortiça provenientes de subprodutos da produção de rolhas Naturais.^[12] Consistem em rolhas técnicas que

são obtidas pelo processo de moldação ou de extrusão.^[20] Os grânulos de cortiça são aglutinados com colas aprovadas para contacto alimentar.^[19]

Como referido previamente, nas rolhas capsuladas, as cápsulas podem ser de madeira, plástico, cerâmica, metal ou vidro. A presença desta cápsula facilita o processo de extração e de inserção da rolha na garrafa, bem como a reutilização da rolha. São utilizadas em bebidas espirituosas ou vinhos licorosos, bebidas cujo conteúdo tipicamente não é consumido de uma só vez.^[19]

1.2.2. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ROLHAS

O processo de produção de rolhas envolve diversas etapas (Figura 10).^[21] Na unidade Amorim Top Series, como já referido, a rolha já chega na forma cilíndrica. Assim, nesta unidade apenas são realizadas as etapas que se encontram a azul na figura abaixo representada.



Figura 10 - Esquema do processo de produção de rolhas de cortiça.

O descortiçamento é a primeira etapa na produção de rolhas de cortiça e esta consiste na extração da casca do sobreiro.^[21] Ocorre de 9 em 9 anos e é realizado no período onde o crescimento das células da cortiça é mais ativo, normalmente entre os meses de maio e agosto, de forma a facilitar a extração.^{[6],[7]} É um processo que envolve seis etapas, sendo elas abrir, separar, traçar, extrair, descalçar e a marcação.^[9] São precisos 25 anos até que ocorra o primeiro descortiçamento, denominado por desbóia. Deste obtém-se cortiça “virgem” que, devido à sua estrutura pouco regular e à grande dureza que apresenta, é imprópria para a produção de rolhas, sendo utilizada em pavimentos e isolamentos.^[22] Do segundo descortiçamento obtém-se a cortiça secundária que, apesar de apresentar uma estrutura mais regular, ainda não é utilizada na produção de rolhas.^[22] Somente a partir do terceiro descortiçamento, quando o sobreiro apresenta cerca de 45 anos, é que se obtém a cortiça denominada por cortiça amadia, que apresenta a qualidade exigida para a produção de rolhas.^[22] Esta apresenta uma estrutura regular, com costas e barriga lisas.^{[9],[8]}

A cortiça é removida em forma de pranchas e estas necessitam de estabilizar durante 6 a 9 meses ao ar livre, estando sujeitas a diferentes condições atmosféricas: sol, chuva e vento.^[22] Estas são empilhadas sobre materiais não contaminantes, evitando o contacto da cortiça com o solo. Neste período é atingido um teor de humidade uniforme e ocorre a oxidação de compostos fenólicos.^[9]

Após estabilizadas, as pranchas de cortiça passam pelo processo de cozedura, onde são imersas em água a ferver durante, pelo menos, uma hora. Esta etapa tem como objetivo aumentar a elasticidade e a espessura das pranchas, pela redução da densidade, limpar a cortiça, torná-la mais macia e remover compostos hidrossolúveis.^[23] Durante este processo a estrutura da cortiça torna-se mais regular, pela expansão do gás contido nas suas células.^[22]

Após a cozedura, as pranchas são armazenadas durante uma a quatro semanas, de forma a que estas estabilizem e repousem, permitindo que a cortiça atinja o valor ideal de teor de humidade, entre 8 a 16 %, para posterior processamento.^[23]

Depois do tempo de repouso, as pranchas de cortiça são separadas, de acordo com a espessura, a qualidade e os defeitos. As pranchas que apresentarem qualidade para a produção de rolhas são colocadas em fardos de acordo com a espessura e a classe visual. Após a classificação das pranchas, estas seguem para o local onde serão transformadas em rolhas de cortiça.^[23]

Posteriormente, as pranchas de cortiça vão passar por diversas etapas para a produção da rolha Natural. O primeiro passo é o da rabaneação. Este consiste em cortar as pranchas em secções transversais, com espessura suficiente para a produção das rolhas.^{[22],[23]}

De seguida as pranchas sofrem o processo de brocagem que tem como objetivo perfurar a cortiça com uma broca, obtendo uma rolha natural cilíndrica. Pode ser um processo manual, semiautomático ou automático.^[22] O diâmetro da broca tem de ser superior ao diâmetro desejado para a rolha, de forma a que esta possa ser posteriormente retificada.^[23]

Desta etapa do processo obtêm-se muitos desperdícios de cortiça que vão ser utilizados para a produção de granulado.^{[12],[22]} Este granulado pode ser utilizado para a produção de outros tipos de rolhas (rolhas aglomeradas) ou para o fabrico de outros produtos de cortiça, como isolamentos.^[23]

Nas rolhas aglomeradas, a forma cilíndrica é obtida pelo processo de moldação ou de extrusão.^[19] No processo de moldação a mistura de cola e granulado são colocados em formas cilíndricas que já possuem as dimensões pretendidas para a rolha. O processo de extrusão é realizado num equipamento que força a mistura a percorrer tubos, tomando a forma cilíndrica.

De forma a evitar que as rolhas com defeito continuem na linha de produção, após a brocagem as rolhas passam por um processo de escolha, que pode ser eletrónica, com aparelhos de leitura ótica, manual ou uma combinação de ambos os métodos. Nesta etapa são removidas todas as rolhas que apresentam defeitos, sendo portanto impróprias para a produção de rolhas de alta qualidade.^[23] Esta é a primeira etapa da produção de rolhas capsuladas na Amorim Top Series.

De seguida, os topos e as laterais das rolhas são retificadas e obtêm-se rolhas com as dimensões finais, previamente definidas.^[23] Nesta fase as rolhas são sujeitas a um acabamento mecânico que pode ser de dois tipos: boleado ou chanfrado.^[20] O acabamento boleado confere uma forma arredondada na extremidade da rolha que se encontra em contacto com a bebida. Por sua vez, o acabamento chanfrado confere à rolha uma forma mais afunilada. Esta etapa não se realiza em rolhas de vinho.

A lavagem e desinfeção é a próxima etapa na produção das rolhas de cortiça. Esta pode ser feita com peróxido de hidrogénio ou com ácido paracético e tem o objetivo de limpar e desinfetar as rolhas, conferindo-lhes um aspeto mais uniforme e uma coloração mais clara.^{[22],[23]}

Após a lavagem a rolha apresenta um teor de humidade estável, apresentando uma melhor capacidade de vedação. Quando o teor de humidade não se encontra nos valores pretendidos (4 a 8 %), as rolhas são colocadas numa estufa com o objetivo de regularizar este valor.^[22] Posteriormente, as rolhas seguem para o processo de seleção e escolha onde vão ser classificadas de acordo com o aspeto que apresentam, em termos de defeitos e porosidade.^[23]

A colmatagem apenas se realiza em alguns tipos de rolhas (rolhas Naturais de fraca qualidade) e consiste em preencher os poros da superfície da rolha (lenticelas) com pó de cortiça.^[22] Este pó resulta da retificação das rolhas Naturais e é fixado com cola. Este processo tem o objetivo de melhorar o aspeto visual da rolha e o seu desempenho.^{[22],[23]}

Com o intuito de melhorar a capacidade de vedação da rolha e de facilitar a inserção e extração desta na garrafa, as rolhas passam por um tratamento de superfície.^[22] Os tratamentos aplicados são normalmente à base de silicones e de parafinas.^[23] É nesta etapa do processo que este trabalho se insere. Assim, no próximo subcapítulo será descrita, em maior detalhe, esta etapa do processo de produção de rolhas de cortiça.

A etapa da capsulagem apenas ocorre em rolhas capsuladas (produzidas na Amorim Top Series). As cápsulas, de porcelana, madeira, metal ou vidro, são coladas no topo da rolha de forma manual ou de forma automática, dependendo da complexidade do produto.^[4] As colas utilizadas são aprovadas para contacto alimentar.^[20]

Por fim, as rolhas passam por uma etapa de contagem automática, são embaladas em sacos e, posteriormente, são expedidas.^[23]

1.3. TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE

Como referido anteriormente, uma das etapas finais da produção de rolhas de cortiça é o tratamento de superfície. Este tratamento tem como objetivo revestir a rolha de forma a melhorar a sua utilização como vedante.^{[24],[25]} Desta forma, são alteradas algumas propriedades superficiais como o coeficiente de atrito, a molhabilidade e a absorção de líquidos, mantendo a estrutura celular da cortiça intacta, sem afetar as suas propriedades mecânicas. O coeficiente de atrito entre a rolha e o vidro da garrafa é bastante elevado, pelo que se torna necessário diminuí-lo de forma a facilitar o processo de inserção e de extração da rolha.^{[22],[24],[25]} Com a aplicação do tratamento na superfície da rolha é assegurada também a impermeabilidade da cortiça relativamente à migração dos compostos fenólicos, preservando a cor da bebida espirituosa.^[25]

O tipo de tratamento aplicado depende das características da rolha a tratar, do tipo da garrafa e do tipo de bebida. É importante referir que todos os produtos utilizados devem ser aprovados para contacto alimentar e devem estar de acordo com o *CIPR* (Código Internacional das Práticas Rolheiras).^[20]

Atualmente, os tratamentos de superfície mais utilizados são à base de parafina e de silicone, compostos estes que, por serem hidrofóbicos, diminuem a molhabilidade do material e melhoram a capacidade de vedação da cortiça.^{[24],[25]}

Nesta dissertação foram estudados tratamentos de superfície à base de elastómeros de silicone e/ou parafinas com diferentes pontos de fusão, com o objetivo principal de proteger a rolha, de forma a diminuir a libertação de partículas de cortiça para a bebida, quando em contacto com bebidas com elevados teores alcoólicos. Também foram caracterizadas rolhas tratadas com diferentes soluções de quitosano, que foram submetidas a um teste de envelhecimento durante seis meses, com o objetivo de observar alterações das propriedades (nomeadamente da cor) das soluções alcoólicas ácidas contidas nas garrafas e das propriedades físicas das rolhas após o período do teste.

1.3.1. PARAFINA

A parafina é uma mistura de compostos derivados do petróleo, de fórmula química C_nH_{2n+2} (sendo que n varia entre 16 e 30 unidades). Consiste, portanto, numa mistura de alcanos e apresenta-se sob a forma de um material ceroso branco, sólido à temperatura ambiente.^[26] Apresenta reatividade muito baixa e um ponto de fusão que varia com o número de átomos de carbono presentes na sua estrutura. De uma forma geral, um aumento do número de átomos de carbono traduz-se num aumento do ponto de fusão da parafina e numa maior resistência química do composto.^[27]

A parafina é utilizada em diversas áreas como em formulações para cosmética, na produção de velas, em revestimentos, na área alimentar, têxtil e medicinal.^{[26],[28]} Na área da cortiça é utilizada

como tratamento de superfície das rolhas por melhorar a capilaridade e garantir a impermeabilidade destas.^[28]

A parafina pode ser aplicada na superfície das rolhas de diferentes formas: sob a forma de emulsão em água, a cerca de 50 °C em tambores rotativos, sob a forma de blocos, onde o tratamento é realizado a partir da fricção entre as rolhas e os blocos de parafina num tambor rotativo, ou sob a forma de parafina fundida, aplicada por pulverização. O tratamento de superfície à base de parafina sólida apresenta a desvantagem de necessitar de mais tempo de fricção em tambor para garantir uma aplicação homogénea do tratamento em todas as rolhas.^[29]

A parafina utilizada nos tratamentos em estudo foi parafina sólida que, após fundida, foi aplicada por pulverização, garantindo um bom espalhamento na superfície das rolhas.

Atualmente, os tratamentos à base de parafina fundida utilizam parafinas com um ponto de fusão entre 56-58 °C. No entanto, durante o processo de transporte das garrafas estas podem estar sujeitas a temperaturas superiores ao ponto de fusão da parafina. A estas temperaturas o tratamento pode migrar para a bebida, levando a que a rolha fique desprotegida.

Neste projeto serão estudados tratamentos à base de parafinas mais resistentes quimicamente, com diferentes pontos de fusão (80-85 °C, 80-90 °C e 90-100 °C).

1.3.2. SILICONE

O silicone é um polímero sintético que apresenta a fórmula química $(R_2SiO)_n$. A sua unidade base de repetição é o siloxano, que consiste num átomo de silício ligado a um átomo de oxigénio e a grupos hidrocarbonados alifáticos. O silicone mais comum é o poli(dimetilsiloxano) (PDMS), Figura 11.^[30]

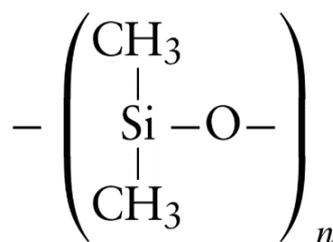


Figura 11 - Estrutura química da unidade de repetição do poli(dimetilsiloxano).^[30]

Os silicones são utilizados em diversas áreas (produtos medicinais, alimentares e isolamento), devido à sua grande estabilidade química, baixa viscosidade e tensão superficial, permitindo que estes sejam utilizados na forma de óleos, elastómeros e resinas.^{[30],[31]} Na indústria rolheira, os silicones começaram a ser utilizados como tratamento de superfície de rolhas de cortiça, na forma de óleos e elastómeros, devido às suas propriedades de lubrificação e anticapilaridade, à sua resistência a altas e baixas temperaturas e à sua estabilidade a ácidos.^{[30],[32]}

Os óleos de silicone são polímeros lineares que, quando aplicados na superfície da rolha, permitem uma distribuição fácil e regular, sendo muito utilizados como tratamentos de superfície. Apresentam uma viscosidade constante numa vasta gama de temperaturas e uma baixa tensão superficial.^[33]

Os elastómeros de silicone são polímeros que apresentam alguma reticulação. Esta reticulação limita a rotação do polímero, formando uma estrutura mais rígida do que a dos óleos de silicone.^{[30],[33]} Têm, no entanto, as características de serem flexíveis e elásticos, recuperando rapidamente a sua forma inicial quando sujeitos a uma força. São termicamente estáveis e garantem uma boa lubrificação das rolhas, quando utilizados como tratamento de superfície.^[34]

Neste projeto, os tratamentos desenvolvidos são à base de elastómeros de silicone.

ELASTÓMEROS DE SILICONE

Como referido, os elastómeros de silicone são polímeros com elevado peso molecular que, devido à reticulação, apresentam uma estrutura resistente e boas características elásticas.^[30] Estes são obtidos a partir de um processo de cura, vulcanização, onde são criadas ligações entre as macromoléculas do polímero.^[34] Este processo ocorre na presença de agentes de cura, enchimentos e aditivos. Dependendo da classe do silicone, os agentes de cura podem ser peróxidos, silanos ou polissiloxanos com grupos -SiH. Os enchimentos são compostos que melhoram as propriedades mecânicas, como a rigidez e a resistência. A sílica fumada é o enchimento mais utilizado. Os aditivos podem ser catalisadores ou corantes.^[32]

Estes silicones apresentam propriedades como flexibilidade a baixas e altas temperaturas, transparência, resistência, baixa compressibilidade a elevadas temperaturas e são pouco inflamáveis.^[34]

Dependendo do método da cura, da viscosidade do polímero e da temperatura a que ocorra a reação, os elastómeros podem ser classificados como RTV -Vulcanização à Temperatura Ambiente-, HTV -Vulcanização a Altas Temperaturas- e LSR -Elastómero de Silicone Líquido.^[34]

A cura dos elastómeros RTV pode ocorrer pela mistura de dois componentes (RTV-2) ou, de forma instantânea quando em contacto com a humidade do ar (RTV-1). No caso dos elastómeros monocomponentes a reação de cura consiste numa reação de condensação. Na presença de humidade do ar, o grupo hidroxilo terminal do poli(dimetilsiloxano) reage com o agente de cura, um silano funcional. Esta reação é catalisada por um complexo de estanho e podem ser formados subprodutos como aminas, ácido acético ou álcoois, dependendo do agente de cura utilizado. Estes subprodutos podem comprometer a qualidade do produto principal. A velocidade da reação aumenta com a humidade do ar. O mecanismo da reação de cura por condensação dos elastómeros RTV-1 encontra-se descrito na Figura 12.^[34]

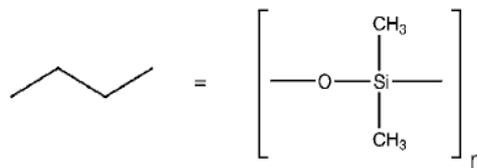
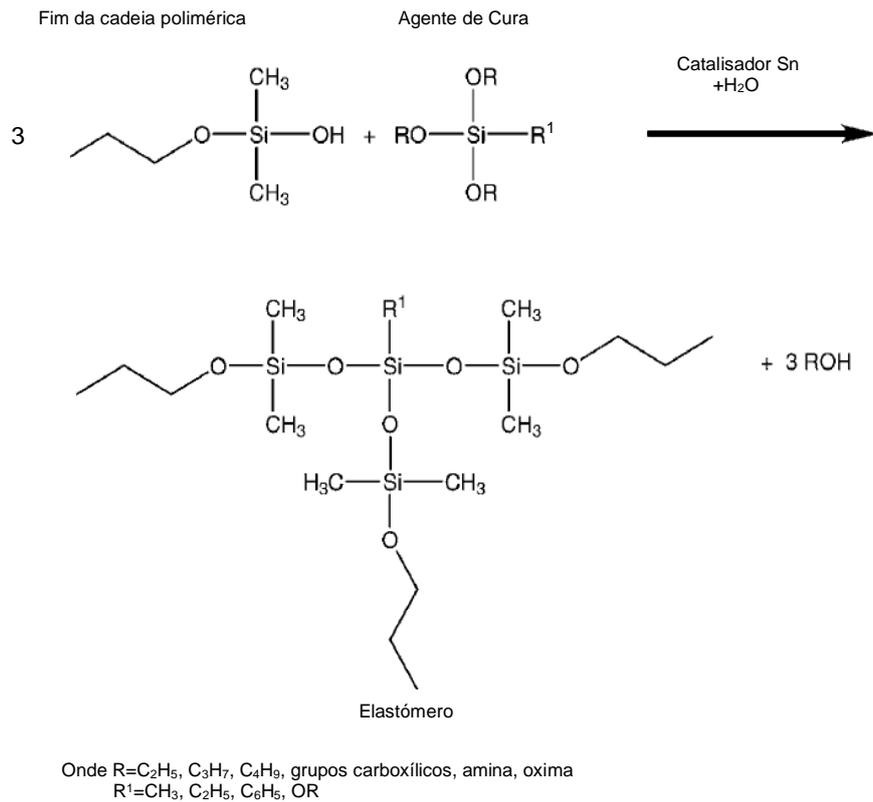


Figura 12 - Mecanismo da reação de cura por condensação dos elastómeros RTV-1 e RTV-2.^[34]

No caso dos elastómeros RTV-2, os seus constituintes são divididos em dois grupos de componentes, A e B. O componente A contém o polímero, o enchimento e os aditivos, e o componente B, consiste no agente de cura e no catalisador. A reação pode ser por condensação ou por adição. No caso da reação de condensação a reação inicia-se com a mistura dos dois componentes, não sendo necessário o contacto com a humidade do ar. A velocidade da reação depende da quantidade de agente de cura usada. O mecanismo da reação de cura por condensação é o mesmo dos elastómeros RTV-1 (Figura 12).^[34]

Quando a reação de cura consiste numa reação de adição, o polímero possui um grupo vinilo e o agente de cura utilizado é o poli(dimetilsiloxano) com grupos Si-H. A reação ocorre na presença de um catalisador de platina e inicia-se com a adição do catalisador. Como não ocorre a libertação de subprodutos, não existe perda de massa. Estes elastómeros apresentam uma excelente resistência ao calor e não necessitam de humidade para o processo de cura. O mecanismo desta reação encontra-se representado na Figura 13.^{[30],[34]}

Os elastómeros HTV encontram-se no estado sólido e a reação de cura ocorre a elevadas temperaturas. Estes são constituídos por polímeros com elevado peso molecular, apresentando uma densidade de reticulação inferior e, conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas. A cura consiste numa reação de adição e o mecanismo é semelhante ao apresentado na Figura 13. Os elastómeros de silicone LSR encontram-se no estado líquido e também curam a elevadas temperaturas pelo processo de adição (Figura 13).^[34]

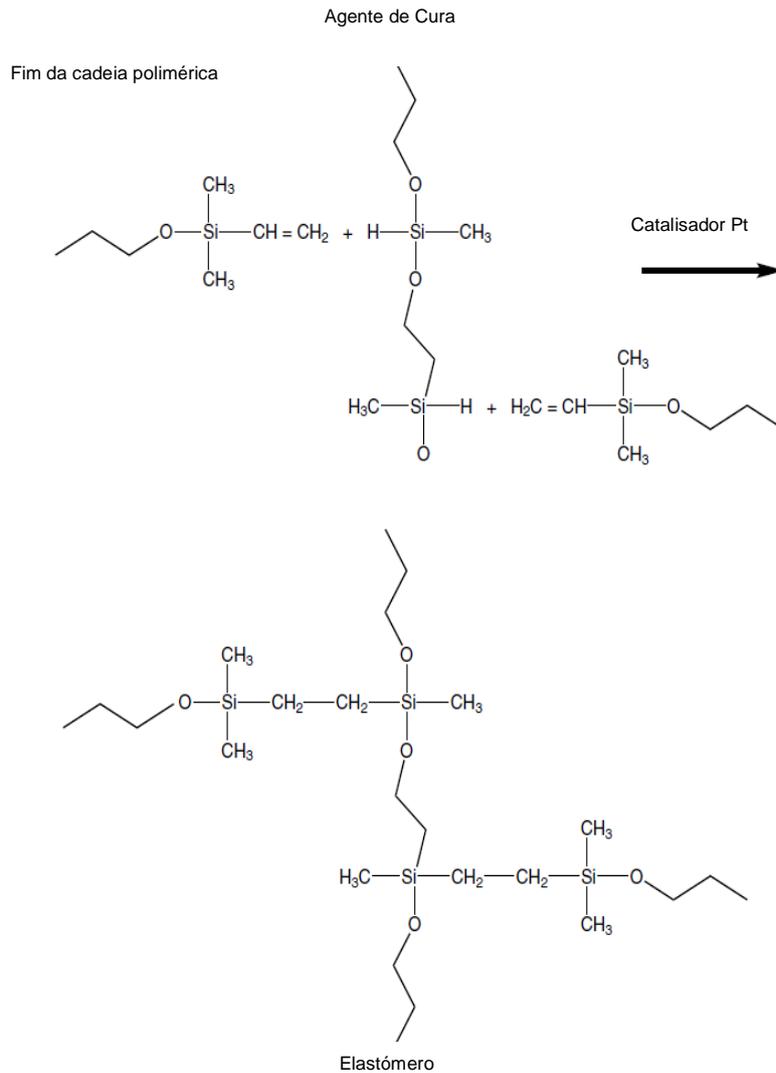


Figura 13 - Mecanismo da reação de cura por adição dos elastómeros RTV-2, LSR e HTV.^[34]

Neste projeto foram utilizados elastómeros de silicone cujo processo de cura corre à temperatura ambiente na presença da humidade do ar (RTV-1), onde o polímero base é o poli(dimetilsiloxano). Desta forma, após a sua aplicação o elastómero vulcaniza, criando uma barreira na superfície das rolhas.

1.3.3. QUITOSANO

O quitosano é um biopolímero, composto por unidades de *D*-glucosamina ligadas a unidades de *N*-acetil-*D*-glucosamina por ligações glicosídicas $\beta(1 \rightarrow 4)$.^{[35],[36]} Na Figura 14 encontra-se a estrutura química do quitosano.^[37] Este polímero pode ser encontrado, de forma escassa, em algumas espécies de fungos.^[38] Industrialmente, o quitosano é obtido pelo processo de desacetilação alcalina da quitina.^[36]

A quitina é, a seguir à celulose, o polissacarídeo mais abundante na natureza.^[39] Esta consiste num polímero linear, composto por unidades de *N*-acetil-*D*-glucosamina, unidas por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1 \rightarrow 4)$.^[40] A quitina encontra-se em exoesqueletos de insetos e de crustáceos, nomeadamente camarões, lagostas e caranguejos, em moluscos e nas paredes celulares de vários fungos.^{[36],[41]}

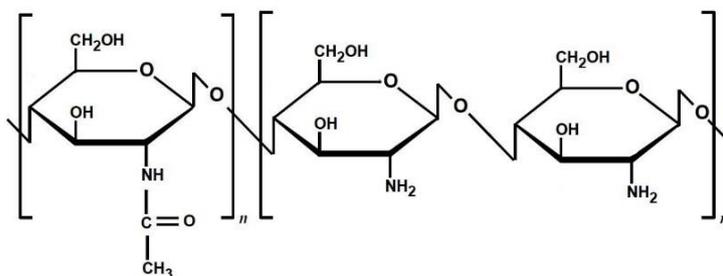


Figura 14 - Estrutura química do quitosano: *n*- número de unidades de *N*-acetil-*D*-glucosamina; *m*- número de unidades de *D*-glucosamina.^[37]

O quitosano obtido por desacetilação alcalina da quitina ainda contém unidades de *N*-acetil-*D*-glucosamina na sua cadeia, pelo que o seu grau de desacetilação é inferior a 100 %. O grau de desacetilação corresponde ao número médio de unidades de *D*-glucosamina presentes na cadeia do polímero.^[36] Para que o polímero seja considerado quitosano, o seu grau de desacetilação tem de ser superior a 50 %, fazendo com que a cadeia do polímero seja composta, maioritariamente, por unidades de *D*-glucosamina.^{[36],[39],[40]}

No estado sólido, o quitosano apresenta uma coloração branca ou amarelada e é um polímero semicristalino.^[36] É utilizado em diversas áreas desde da cosmética, da farmacêutica, no tratamento de águas residuais, da indústria alimentar até à indústria biomédica.^{[37],[42]} Esta vasta aplicabilidade deve-se, essencialmente, a este ser biodegradável, não tóxico, hidrofílico, biocompatível e por poder ser empregue como gel, solução, fibras, membranas ou filmes.^{[40],[43]} No entanto, estas propriedades variam de acordo com o grau de desacetilação e a massa molecular do polímero.^{[40],[43]}

O quitosano, ao contrário da quitina, é solúvel em soluções aquosas ácidas.^[36] Esta solubilidade deve-se à protonação dos grupos amina que causam repulsões electrostáticas entre as cadeias do polímero, em soluções com pH inferior a 6.^{[37],[44]} Os ácidos mais utilizados para solubilizar o polímero são os ácidos acético e fórmico.^[40]

De forma a aumentar a estabilidade química do quitosano, nomeadamente em soluções ácidas, pode ser realizada uma modificação química por reticulação, onde é adicionado um agente reticulante.^{[44],[45]} No processo de reticulação as cadeias do polímero interligam-se, formando uma rede tridimensional e, após reticulado, o quitosano apresenta menor solubilidade, menor hidrofiliabilidade e maior estabilidade química.^[44]

Neste projeto foi utilizado o glicoxal (Figura 15 a)), um dialdeído, como agente reticulante.^[45] A utilização deste agente provém do facto das bebidas espirituosas apresentarem um pH baixo, inferior a 6, sendo necessário minimizar a solubilização do quitosano na solução.^[46] A reação entre o glicoxal e o quitosano pode originar dois produtos distintos. Quando o grupo aldeído forma ligações entre os grupos amina do quitosano, ocorre a formação de uma base de Schiff.^[44] Para além desta reação, pode ocorrer a formação de um acetal entre os grupos aldeídos do glicoxal e os grupos hidroxilo do quitosano.^[44] Os produtos finais possíveis desta reação encontram-se na Figura 15 b) e c), respetivamente.^[45]

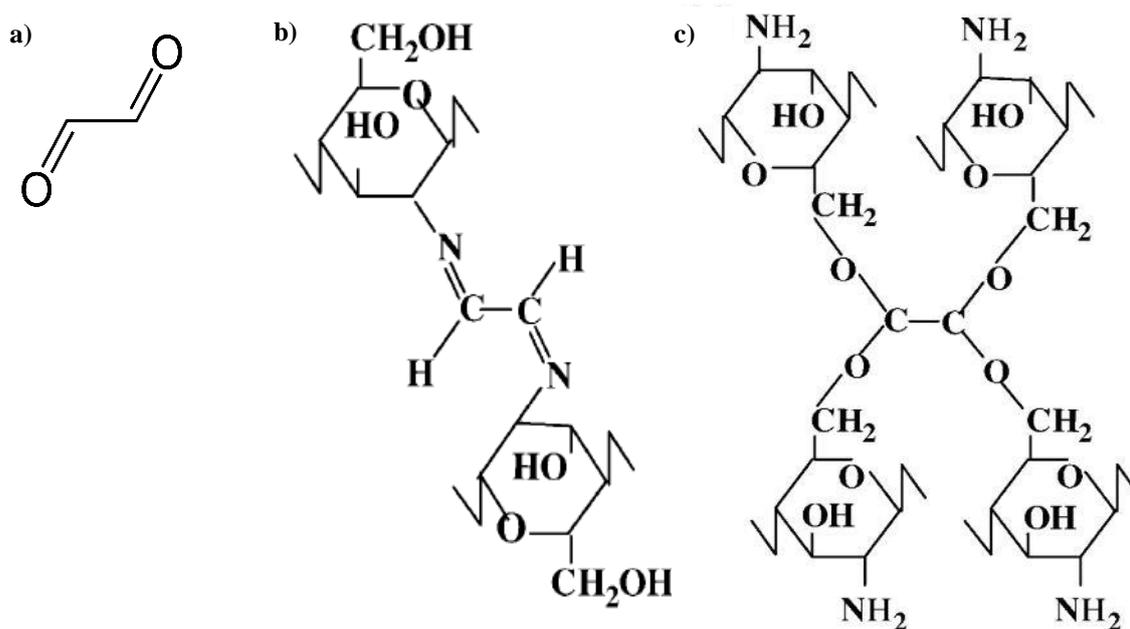


Figura 15 - a) Estrutura química do glicoxal; b) Produto final da reação entre o glicoxal e os grupos amina do quitosano; c) Produto final da reação entre o glicoxal e os grupos hidroxilo do quitosano.^[45]

Com a adição do agente reticulante e, devido à elasticidade que a cortiça apresenta, torna-se necessário garantir que o tratamento de superfície acompanha essa elasticidade. Desta forma, surgiu a necessidade de adicionar um plastificante. Os plastificantes são compostos que, quando adicionados a biopolímeros, permitem modificar propriedades funcionais tais como elasticidade, fragilidade, flexibilidade e propriedades mecânicas.^[47] Como o agente reticulante torna a estrutura do quitosano mais rígida, adicionou-se um agente plastificante de forma a assegurar a flexibilidade e elasticidade do tratamento de superfície.^[47]

Ao longo dos anos, na indústria rolheira, tem se estudado a utilização de materiais naturais no tratamento de superfície das rolhas de cortiça.^[39] O quitosano, por ser um biopolímero e por apresentar as características já mencionadas, tem vindo a ser estudado para ser utilizado nesta etapa do processo produtivo de rolhas.

Nesta dissertação foram caracterizadas rolhas tratadas com diferentes soluções de quitosano. Estas rolhas passaram por um teste de envelhecimento em garrafa com uma solução alcoólica ácida. Os testes efetuados e as soluções de quitosano utilizadas encontram-se descritos no Capítulo 2.

CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo encontram-se descritos, de forma detalhada, todos os materiais e métodos utilizados nos ensaios experimentais realizados nesta dissertação.

2.1. MATERIAIS

Ao longo deste projeto foram utilizadas rolhas de cortiça Naturais e NeutroTop para a aplicação e caracterização dos tratamentos de superfície em estudo. Os calibres das rolhas analisadas foram 27 x 20 mm, para rolhas Naturais, e 27 x 19,5 mm, para as rolhas NeutroTop.

Os tratamentos à base de elastómeros de silicone e/ou de parafina foram aplicados apenas em rolhas Naturais. Estes materiais foram fornecidos por diferentes fornecedores, apresentando, por esse motivo, características distintas. Desta forma e, por questões de confidencialidade, os tratamentos serão designados como descrito na Tabela 1. Na mesma tabela são apresentadas as composições, $\%(m/m)$, de cada tratamento, sendo que nos tratamentos com parafina e elastómeros, os compostos foram colocados por camadas: primeiro foi colocado o elastómero e só depois a parafina, não se tratando de misturas.

Tabela 1 - Designação dos tratamentos de superfície à base de elastómeros de silicone e parafinas desenvolvidos.

DESIGNAÇÃO	COMPOSIÇÃO
EA	100 $\%(m/m)$ elastómero de silicone A
EA1	67 $\%(m/m)$ elastómero de silicone A 33 $\%(m/m)$ parafina com ponto de fusão entre 90 e 100 °C
EA2	72 $\%(m/m)$ elastómero de silicone A 28 $\%(m/m)$ parafina com ponto de fusão entre 56 e 58 °C *
EA3	29 $\%(m/m)$ elastómero de silicone A 71 $\%(m/m)$ parafina com ponto de fusão entre 80 e 85 °C **
EB	100 $\%(m/m)$ elastómero de silicone B
EB1	72 $\%(m/m)$ elastómero de silicone B 28 $\%(m/m)$ parafina com ponto de fusão entre 56 e 58 °C
EB2	46 $\%(m/m)$ elastómero de silicone B 54 $\%(m/m)$ parafina com ponto de fusão entre 56 e 58 °C ***
P1	100 $\%(m/m)$ parafina com ponto de fusão entre 90 e 100 °C
P2	100 $\%(m/m)$ parafina com ponto de fusão entre 80 e 90 °C
P3	100 $\%(m/m)$ parafina com ponto de fusão entre 80 e 85 °C

*NOTA: a quantidade de elastómero aumentou comparativamente ao tratamento EA; **NOTA: a quantidade de elastómero utilizada é inferior dos restantes tratamentos e a quantidade de parafina é superior; ***NOTA: a quantidade de parafina aumentou relativamente ao tratamento EB1, com igual quantidade de elastómero.

Os tratamentos de superfície à base de quitosano foram aplicados em rolhas Naturais (*N*) e em rolhas NeutroTop (*NT*). O quitosano utilizado foi obtido a partir da desacetilação da quitina, extraída do exoesqueleto de crustáceos, e apresenta um grau de desacetilação de 95 % e uma pureza mínima de 98 %.

Foram utilizadas três soluções de quitosano distintas, sendo que em todas elas o quitosano foi dissolvido numa solução de ácido acético. A denominação e composição, em $\%(m/m)$, destes tratamentos encontra-se sumariada na Tabela 2. O agente reticulante utilizado foi o glixal, em solução com concentração superior ou igual a 30 % e inferior a 50 %, em massa e, como plastificante, foi utilizada uma emulsão aquosa de cera.

Tabela 2 - Designação dos tratamentos de superfície com quitosano e respetiva composição química.

DESIGNAÇÃO	COMPOSIÇÃO
Q1	1 $\%(m/m)$ quitosano 0,5 $\%(m/m)$ ácido acético
Q2	1 $\%(m/m)$ quitosano 0,5 $\%(m/m)$ ácido acético 0,1 $\%(m/m)$ plastificante
Q3	1 $\%(m/m)$ quitosano 0,5 $\%(m/m)$ ácido acético 0,1 $\%(m/m)$ plastificante 0,06 $\%(m/m)$ agente reticulante

Estes tratamentos serão denominados por $Q1_N$, $Q2_N$ e $Q3_N$, para rolhas Naturais e por $Q1_{NT}$, $Q2_{NT}$ e $Q3_{NT}$ para rolhas NeutroTop.

De forma a avaliar e comparar o comportamento das rolhas revestidas com os diferentes produtos já mencionados, foram também analisadas rolhas sem tratamento de superfície (denominado daqui a diante por *ST*) e com os dois tratamentos mais utilizados na unidade industrial: *R0*, à base de parafina fundida com ponto de fusão de 56-58 °C, e *R4*, à base de parafina e óleos de silicone.

A aplicação dos tratamentos foi realizada à escala industrial e encontra-se descrita no subcapítulo seguinte.

Os testes utilizados para caracterizar os tratamentos de superfície aplicados envolveram alguns solventes como água, etanol, n-hexano e ácido acético. O etanol a 96 $\%(V/V)$ foi utilizado para preparar soluções etanólicas a 12 $\%(V/V)$, 40 $\%(V/V)$ e 50 $\%(V/V)$, de forma a simular o teor de álcool da bebida que estaria em contacto com a rolha. O n-hexano foi utilizado unicamente nos testes de determinação do teor de tratamento com parafinas. Por sua vez, o ácido acético foi utilizado de forma a simular o pH ácido das bebidas espirituosas e para solubilizar o quitosano.

2.2. MÉTODOS

2.2.1. APLICAÇÃO DOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE

Os tratamentos de superfície à base de parafinas e silicones foram realizados à escala industrial num equipamento de tratamento como ilustrado na Figura 16.



Figura 16 - Equipamento utilizado para a aplicação dos tratamentos de superfície à base de elastómeros de silicone e de parafinas.

Cada tratamento foi aplicado a cerca de 10 000 rolhas de cortiça Naturais, sendo que a quantidade de revestimento aplicado variou entre 50 e 150 g, consoante o tipo de tratamento. Após a carga das rolhas, estas passaram por uma etapa de despoeiramento, durante 5 minutos. Seguiu-se a aplicação do tratamento, que é um processo automático, e, posteriormente, as rolhas ficaram em rotação, durante 20 minutos, de forma a garantir uma distribuição uniforme do tratamento na superfície de todas as rolhas. Antes da aplicação da parafina fundida, ocorre uma etapa de aquecimento do tambor industrial, durante cerca de 15 minutos. Após finalizado, ocorre a descarga das rolhas.

Como referido anteriormente, o principal objetivo deste projeto é o desenvolvimento de um tratamento de superfície que assegure a proteção da rolha, impedindo a libertação de partículas de cortiça para a bebida. No entanto, estes tratamentos têm de garantir que as propriedades da rolha são mantidas para a sua utilização como vedante.

Para avaliar e assegurar a qualidade dos tratamentos aplicados, na unidade industrial Amorim Top Series existe um laboratório de controlo de qualidade, onde são utilizados diversos métodos de controlo que se dividem em métodos sensoriais, visuais, físico-mecânicos e químicos. Todos estes métodos permitem analisar e controlar diferentes parâmetros (Tabela 3).

Neste trabalho foram apenas realizados alguns destes testes, os essenciais para o desenvolvimento e implementação de novos tratamentos de superfície, especificamente quantificação do teor de pó, quantificação do teor de tratamento, teste de colagem, determinação de forças de inserção e de extração, teste de absorção em estufa, teste de molhabilidade, teste de capilaridade e teste de migração de cor.

Tabela 3 - Métodos e respetivos testes de controlo de qualidade realizados na unidade industrial Amorim Top Series.

MÉTODOS	PARÂMETROS CONTROLADOS
SENSORIAIS	Análise organolética
VISUAIS	Identificação de classes (Flôr, Extra, Superior) e de defeitos segundo aspeto visual
FÍSICO-MECÂNICOS	Teste de capilaridade, molhabilidade, absorção em estufa, dimensional, humidade, fervura, forças de inserção e de extração, colagem
QUÍMICOS	Teor de peróxidos, teor de tratamento, teor de pó, migração de cor e deteção de TCA

O segundo objetivo deste projeto consistiu na análise de rolhas tratadas com diferentes soluções de quitosano. As soluções de quitosano foram aplicadas a cerca de 1 000 rolhas Naturais e NeutroTop, em separado, num ensaio semi-industrial.^[48]

O procedimento de aplicação dos tratamentos iniciou-se com a carga das rolhas para o tambor fechado, seguindo-se de uma etapa de despoeiramento com duração de 5 minutos. Após esta etapa, colocou-se 500 mL da solução de quitosano a utilizar (Q1, Q2 ou Q3) e iniciou-se uma etapa de rotação por 5 minutos. De seguida, pré aqueceu-se o tambor de rede a 40 °C e, após estabilizado à temperatura pretendida, transferiu-se as rolhas que permaneceram, por 20 minutos, em rotação. Por fim, realizou-se a descarga das rolhas.^[48] Este procedimento foi realizado antes do início deste projeto e foi utilizado para ambos os tipos de rolhas e para os três tratamentos avaliados.^[48]

As rolhas tratadas com quitosano passaram por um teste de envelhecimento de seis meses, cuja descrição é apresentada mais à frente. Após este período foi realizada uma análise visual às soluções e uma caracterização às rolhas, de forma a avaliar as mudanças físicas e químicas destas.

2.2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS ROLHAS TRATADAS

2.2.2.1. QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE PÓ LIBERTADO

Este teste tem como objetivo determinar a quantidade de partículas (pó de cortiça e pequenas partículas do tratamento de superfície aplicado) que são libertadas por um conjunto de 8 rolhas, quando em contacto com 200 mL de água destilada (teste *standard*), uma solução etanólica a 50 % (V/V) ou com uma solução de etanol a 50 % (V/V) e ácido acético a 3 % (V/V), em agitação por 30 minutos. Para cada amostra são realizados 3 ensaios e o valor final corresponde à média aritmética dos valores obtidos em cada ensaio.

Para cada ensaio, colocou-se um filtro de acetato de celulose numa caixa de Petri numerada. Estas foram colocadas numa estufa a 100 ± 5 °C durante 30 minutos e, após este tempo, colocadas num exsiccador.

Num balão de Erlenmeyer de 500 mL colocaram-se 8 rolhas e 200 mL de solução. Taparam-se os balões com parafilme e colocaram-se em agitação, a 185 rpm, durante 30 minutos. De seguida, pesaram-se as caixas de Petri com os filtros e procedeu-se à filtração a vácuo das soluções com as rolhas.

Concluída a filtração, as caixas de Petri com o filtro foram colocadas na estufa a 100 ± 5 °C durante 2 horas e, de seguida, no exsiccador durante 30 minutos. Após este período de tempo pesou-se novamente cada conjunto caixa de Petri com o filtro. O teor de pó libertado por cada rolha é determinado de acordo com a Equação (1).

$$m_{pó} = \frac{m_f - m_i}{n} \times 100 \quad (1)$$

Na equação acima m_f corresponde à massa final da caixa de Petri com o filtro após a realização do ensaio, em g, m_i corresponde à massa inicial do mesmo, em g, n equivale ao número de rolhas colocado no balão de Erlenmeyer e $m_{pó}$ à quantidade de pó libertado por cada rolha, em unidades de $mg \cdot rolha^{-1}$.

2.2.2.2. QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE TRATAMENTO

O teste de quantificação de teor de tratamento tem o objetivo de determinar a quantidade de tratamento que se encontra na superfície das rolhas. Neste teste, as rolhas são colocadas em contacto com 100 mL de n-hexano, sob agitação por 20 minutos. Este teste foi apenas realizado a rolhas tratadas com parafinas (EA1, EA2, EA3, EB1, EB2, P1, P2 e P3) devido ao n-hexano dissolver esta família de compostos. De forma a quantificar as partículas que são retiradas das rolhas que não estão relacionadas com o tratamento aplicado, realiza-se o teste a rolhas sem tratamento, denominado como

“branco”. Para cada tratamento são realizados três ensaios, sendo o valor final o valor médio de todos os ensaios

Inicialmente, colocaram-se balões de Erlenmeyer de 200 mL na estufa a 100 ± 5 °C durante 30 minutos e, de seguida, no exsiccador. Após 30 minutos no exsiccador procedeu-se à pesagem dos balões. Em balões de Erlenmeyer de 500 mL colocaram-se 8 rolhas e 100 mL de n-hexano. Taparam-se os balões com parafilme e colocaram-se em agitação durante 20 minutos a 185 rpm.

Após este período, procedeu-se à filtração da solução do balão de Erlenmeyer de 500 mL para o balão de Erlenmeyer de 200 mL com o auxílio de um funil e de um filtro de papel. Com o auxílio do evaporador rotativo, evaporou-se o solvente. De seguida, os balões de Erlenmeyer seguiram para a estufa por 2 horas e, posteriormente, para o exsiccador. Após estabilização, estes foram pesados.

A quantidade de teor de tratamento presente nas rolhas é determinada a partir da Equação (2), onde $m_{tratamento}$ corresponde ao teor de tratamento, em $mg \cdot rolha^{-1}$, presente em cada rolha, m_f corresponde à massa final do balão de Erlenmeyer de 200 mL após finalizado o teste, em g, m_i equivale à massa inicial do balão de Erlenmeyer de 200 mL antes de realizada a filtração, em g, e n corresponde ao número de rolhas utilizado por ensaio. O valor final da quantidade de tratamento presente em cada rolha corresponde à diferença entre o teor de tratamento das rolhas tratadas (RT) e das rolhas sem tratamento (branco). Esta diferença provém da possibilidade de serem retiradas partículas que não sejam relacionadas com o tratamento de superfície aplicado.

$$m_{tratamento} = \left(\frac{m_f - m_i}{n} \times 1000 \right)_{RT} - \left(\frac{m_f - m_i}{n} \times 1000 \right)_{branco} \quad (2)$$

2.2.2.3. TESTE DE COLAGEM

Este teste consiste em colocar a rolha na mesa de colagem - Figura 17 - e aplicar uma força constante, até se verificar a rutura da rolha. O objetivo deste teste passa por avaliar a eficácia da cola quando em contacto com a superfície da rolha com diferentes tratamentos. O teste é válido, ou seja, a colagem é eficaz, quando se observa que a superfície de colagem contém mais de 60 % de cortiça. Isto é, pode ocorrer rutura adesiva em apenas 40 % da superfície de colagem.

Para cada amostra são realizados dez ensaios. O procedimento experimental deste teste consiste na colocação de uma rolha na mesa de colagem, com a cápsula voltada para baixo. Exerce-se uma força perpendicular à mesa, de forma a separar a cápsula da rolha e, por fim, analisa-se o interior da cápsula, verificando a percentagem de área coberta com cortiça. O teste de colagem apenas deve ser realizado quando a cola tiver estabilizado, normalmente 24 horas após a colagem das cápsulas.



Figura 17 - Mesa de colagem.

2.2.2.4. FORÇAS DE INSERÇÃO E DE EXTRAÇÃO

Neste teste é quantificada a força necessária para inserir (inserção) e extrair (extração) a rolha de uma garrafa. Para tal é utilizado um dinamómetro, ExtraLab Plus, que calcula a força necessária ao inserir e extrair a rolha, Figura 18. Para cada amostra são realizados 10 ensaios, sendo o valor final igual ao valor médio de todos os ensaios.

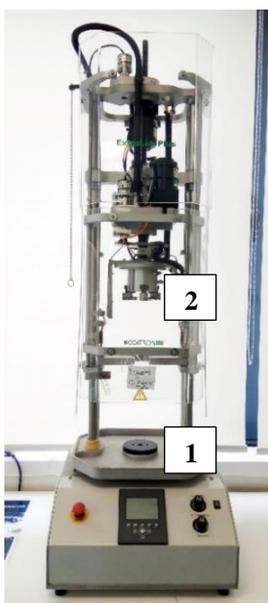


Figura 18 - Equipamento ExtraLab Plus usado no teste de forças de inserção e extração: 1- base para a garrafa; 2- garras que executam o processo de inserir e extrair a rolha.

Antes da realização deste teste é necessário caracterizar a rolha por medição do diâmetro e do exposto. O exposto da rolha corresponde à fração da rolha que entra no interior do gargalo da garrafa. Este teste é realizado após o teste da colagem ser validado.

Começa-se por programar no aparelho o tipo de teste que se vai realizar (inserção ou extração), a altura do vedante e, no caso da extração, o ângulo de rotação que equivale a 120° . A altura do vedante, no teste de inserção corresponde ao exposto da rolha, e no teste de extração

corresponde à altura da cápsula. De seguida coloca-se a garrafa no suporte e inicia-se o teste. O dinamómetro dá o valor da força em *daN*.

O intervalo de valores recomendados para a força de inserção é 15 a 20 *daN* e 5 a 11 *daN* para a força de extração.

2.2.2.5. TESTE DE ABSORÇÃO EM ESTUFA

Este teste visa determinar a quantidade de líquido absorvido pelas rolhas de cortiça, num período de 72 horas, numa estufa a 50 ± 5 °C. Para cada amostra efetuam-se dez ensaios, nos quais cinco são realizados com água e os outros são realizados com uma solução de etanol a 50 %*(V/V)*.

Inicialmente, pesaram-se 10 conjuntos de 4 rolhas e colocou-se cada conjunto num frasco de 100 *mL*. Em 5 frascos colocou-se água destilada até cobrir as rolhas, e nos outros 5 colocou-se uma solução etanólica a 50 %*(V/V)*. No topo de cada frasco colocou-se papel de alumínio e tampou-se. Os frascos foram colocados numa estufa, durante 72 horas, a 50 ± 5 °C. Terminado este período, retiraram-se os conjuntos das rolhas com o auxílio de uma pinça e colocou-se em papel, durante 30 minutos, de forma a absorver o excesso de líquido da rolha. Por fim, pesaram-se os conjuntos.

A percentagem de líquido absorvido por cada conjunto de rolhas é dada pela Equação (3).

$$\% \text{ Absorvida} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (3)$$

Onde % *Absorvida* corresponde à quantidade de líquido absorvido pelas rolhas em %, m_f corresponde à massa final (passadas 72h) de cada conjunto de rolhas em *g* e m_i corresponde à massa inicial de cada conjunto antes de iniciar o teste, em *g*. O valor final de absorção corresponde à média dos resultados obtidos para cada solução utilizada.

2.2.2.6. TESTE DE CAPILARIDADE

Este teste avalia o desempenho do tratamento de superfície e a sua eficiência em reduzir a molhabilidade e impermeabilizar a rolha.

Para tal, colocaram-se 6 rolhas numa caixa de Petri, equidistantes entre si, com a parte chanfrada ou boleada voltada para baixo. De seguida colocou-se uma solução etanólica a 12 %*(V/V)* com laranja de metilo, até perfazer toda a zona chanfrada ou boleada da rolha, tal como se pode observar na Figura 19.



Figura 19 - Teste de capilaridade.

As rolhas ficaram em contacto com a solução durante 24 horas e, passado este período observou-se a migração da cor na rolha. Com um paquímetro mediu-se a distância entre a linha de contacto com a solução até ao pico mais alto da solução na rolha. Os resultados foram registados em fotografia.

2.2.2.7. TESTE DE MOLHABILIDADE

O teste de molhabilidade consiste em colocar 24 rolhas, com a parte chanfrada ou boleada para cima, sobrepostas num papel. No topo de cada rolha colocou-se uma gota de corante, que consiste numa solução aquosa de laranja de metilo - Figura 20.

Foram tiradas fotografias no início do teste e no fim deste (24 horas depois). Durante o período do teste ocorre a evaporação da água e, a partir da área de espalhamento da gota, consegue-se avaliar se a rolha apresenta características hidrofóbicas, conferidas pelo tratamento de superfície.



Figura 20 - Teste de molhabilidade.

2.2.2.8. TESTE DE MIGRAÇÃO DE COR

O teste de migração de cor é apenas realizado após todos os restantes testes terem sido validados.

Este teste tem como objetivo observar a velocidade de migração dos compostos fenólicos da cortiça para a bebida. Para tal, coloca-se 10 rolhas em contacto com uma solução etanólica a

40 % (V/V) e, diariamente, determina-se a absorvência da solução. Para esta análise utilizou-se um espectrofotómetro UV, modelo *V-650* da *Jasco*, onde a absorvência foi medida no comprimento de onda de 420 *nm*, que corresponde à cor amarelada que conferem.^[20] Para cada amostra analisada realizam-se três ensaios.

O procedimento consistiu em colocar 10 rolhas de cortiça em 3 frascos de 500 *mL* e adicionar, a cada um, uma solução de etanol a 40 % (V/V) até cobrir as rolhas. Primeiramente realizou-se a medição da absorvência do “branco”, que consiste numa solução etanólica a 40 % (V/V) . De seguida realizou-se a leitura da absorvência de todas as soluções dos frascos, em contacto com as rolhas. Esta leitura foi feita durante dez dias e registou-se sempre a hora da medição. Por fim, representou-se graficamente a absorvência em função do tempo, em dias.

A preparação das soluções com as rolhas foi realizada no dia anterior à primeira leitura. O valor final da absorvência da solução consiste na diferença entre a absorvência da solução com as rolhas e a absorvência do branco.

2.2.2.9. TESTE DE ENVELHECIMENTO

TESTE A

Este teste tem como objetivo prever as alterações físicas e químicas das rolhas de cortiça após um certo período de tempo de envelhecimento em garrafa, à temperatura ambiente, com uma solução etanólica a 40 % (V/V) e 3 % (V/V) de ácido acético, de forma a tornar as condições o mais próximo possível da realidade. Este teste foi realizado com rolhas Naturais (*N*) e NeutroTop (*NT*) tratadas com diferentes soluções de quitosano (*Q1*, *Q2* e *Q3*), a rolhas Naturais tratadas com *R4* e a rolhas NeutroTop tratadas com *R0*. O período de envelhecimento teve uma duração de seis meses e o procedimento adotado foi o seguinte.

Inicialmente, realizou-se a medição do diâmetro de 40 rolhas Naturais e de 40 rolhas NeutroTop. Pesou-se a massa das rolhas antes e depois de efetuada a colagem das cápsulas numa balança $\pm 0,0001$ *g* e mediu-se o exposto de cada uma. Em garrafas *standard* colocaram-se 375 *mL* de uma solução etanólica 40 % (V/V) e 3 % (V/V) de ácido acético e, com o auxílio do ExtraLab (Figura 18), realizou-se a inserção da rolha na garrafa. Por fim, pesou-se o conjunto final (rolha capsulada e garrafa).

Após esta caracterização inicial, as garrafas foram armazenadas durante seis meses. De forma a estudar o efeito das condições de armazenamento, para cada solução de quitosano utilizada foram armazenadas 5 garrafas na posição horizontal e 5 na posição vertical. É de notar que, devido a erros no momento de armazenamento, para as rolhas *Q2_N* e *Q3_N* existem 4 garrafas na posição vertical e 6 na horizontal.

Após seis meses, realizou-se uma nova caracterização das garrafas e das rolhas de forma a observar as diferenças. Determinaram-se as forças de extração, a absorção, pela diferença das massas da rolha capsulada antes e após a realização do teste (Equação (3)), e o diâmetro das rolhas após este período. A partir dos valores do diâmetro iniciais, d_i , e finais, d_f , e, de acordo com a Equação (4), determinou-se a diferença de diâmetro das rolhas, Δd .

$$\Delta d = d_i - d_f \quad (4)$$

TESTE B

Após a realização do teste A, realizou-se ainda um teste de envelhecimento acelerado, teste B. Este é semelhante ao teste já mencionado, no entanto, foram aplicadas condições extremas de temperatura, com o objetivo de verificar se são observadas as alterações obtidas no primeiro teste de envelhecimento (alteração de cor e presença de partículas). Utilizaram-se 15 rolhas Naturais com o tratamento Q1 e Q3 e 10 rolhas Naturais sem tratamento de superfície.

Em garrafas *standard* colocaram-se 375 mL da mesma solução alcoólica ácida e vedou-se com as rolhas. As garrafas foram colocadas na posição horizontal, numa estufa a 40 °C durante 14 dias.

No 7º e 14º dias, após o momento inicial, retirou-se metade de cada amostra e realizou-se uma análise visual às soluções e às rolhas, medindo-se os diâmetros das últimas. Conhecendo o diâmetro inicial de cada rolha foi possível determinar a diferença que estas apresentam (Equação (4)).

2.2.2.10. ANÁLISE VISUAL

Este teste tem como objetivo analisar a mudança de cor e a presença de partículas nas soluções de etanol (40 %*(V/V)*) e ácido acético (3 %*(V/V)*) que se encontravam nas garrafas utilizadas no teste de envelhecimento com rolhas tratadas com quitosano. Esta análise foi realizada por quatro pessoas e consistiu em observar se a solução apresentava uma coloração amarelada, devido à migração dos compostos fenólicos da cortiça, e se continha partículas em suspensão.

A cor da solução foi avaliada de 1 a 3, onde 1 corresponde ao nível de intensidade mais fraco e 3 ao nível mais forte (mais amarelo). De igual forma, a presença de partículas foi avaliada de 1 a 3, onde 1 equivale à ausência destas, 2 à presença de uma ou duas partículas e 3 à presença de mais de duas partículas. De forma a observar estas partículas, as garrafas foram agitadas para levantar possíveis partículas já depositadas. Os valores finais de intensidade consistem numa média das avaliações efetuadas pelas diferentes pessoas.

CAPÍTULO 3 - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O objetivo principal deste trabalho consistiu no desenvolvimento e validação, a nível industrial, de tratamentos de superfície à base de elastómeros de silicone e de parafinas, de forma a minimizar a libertação de partículas das rolhas de cortiça. Para além de garantir a proteção da rolha, estes tratamentos têm de garantir que esta apresenta as propriedades necessárias para ser utilizada como vedante de bebidas espirituosas. Para tal, foram caracterizadas rolhas com os diferentes tratamentos aplicados, rolhas sem tratamento e com dois dos tratamentos mais utilizados na unidade industrial Amorim Top Series: R0 e R4.

O segundo objetivo passou pela caracterização de rolhas tratadas com diferentes soluções de quitosano que, durante seis meses, foram submetidas a um ensaio de envelhecimento em garrafa. Após o período do teste, as soluções contidas nas garrafas e as rolhas foram analisadas visualmente e caracterizadas de forma a avaliar as diferenças físicas de cada uma. É de notar que o ensaio de envelhecimento foi iniciado antes do início deste projeto.

3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS TRATAMENTOS À BASE DE ELASTÓMEROS DE SILICONE E DE PARAFINAS

3.1.1. QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE PÓ *STANDARD*

Um dos parâmetros mais importantes para validar novos tratamentos de superfície consiste na quantificação de partículas libertadas por uma rolha quando em contacto com uma solução alcoólica. É necessário garantir que o tratamento aplicado confere impermeabilidade e proteção à rolha, impedindo libertação de pó. A presença destas partículas está relacionada com a fraca proteção da rolha conferida pelo tratamento e também com a qualidade da mesma.

Desta forma, começou-se por realizar o teste de quantificação de teor de pó *standard*, o qual consiste em colocar 8 rolhas em contacto com 200 mL de água em agitação.

Este teste foi realizado para todos os tratamentos aplicados à base de parafina e/ou de elastómeros de silicone. Como forma de comparação, também se analisaram rolhas sem tratamento (*ST*) e com dois dos tratamentos mais utilizados na unidade industrial: R4 e R0. Na Figura 21 encontram-se representados graficamente todos os resultados obtidos para este teste, com os respetivos desvios padrão.

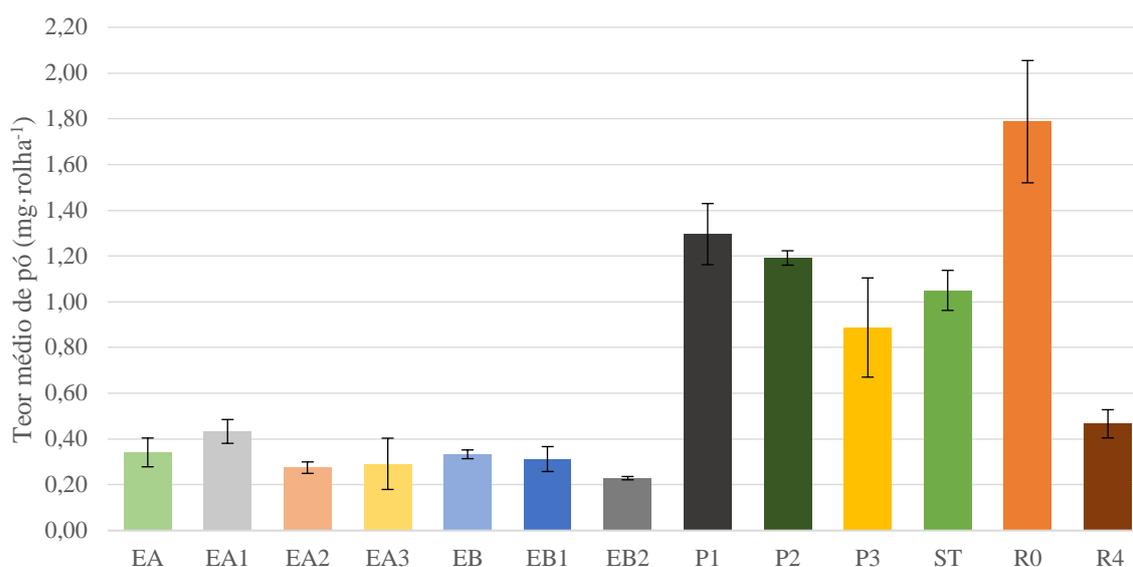


Figura 21 – Resultados obtidos para o teor médio de pó standard libertado em contacto com água, em $mg \cdot rolha^{-1}$, para as rolhas com os tratamentos de superfície à base de parafinas e/ou elastómeros de silicone e para os tratamentos já existentes.

Como é possível observar, as rolhas revestidas com os tratamentos à base de parafina (P1, P2 e P3) libertam valores elevados de teor de pó ($0,89-1,30 \text{ mg} \cdot rolha^{-1}$), que aumentam com o aumento do ponto de fusão da parafina utilizada. Este comportamento pode ser explicado pelo facto de o aumento do ponto de fusão da parafina resultar numa maior dificuldade na distribuição do tratamento na superfície da rolha devido ao gradiente de temperatura que existe entre a aplicação e o tambor da máquina. A aplicação da parafina tem de ser realizada a uma temperatura superior ao seu ponto de fusão e o tambor tem de estar a uma temperatura inferior a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, devido a restrições operacionais. À temperatura do tambor a parafina solidifica impedindo uma boa distribuição na rolha, deixando a rolha desprotegida e permitindo possivelmente a libertação de partículas de cortiça para a solução.

Os tratamentos que contêm elastómero de silicone são os que garantem uma melhor proteção da rolha, impedindo a migração das partículas de cortiça para a solução. Com a adição de parafinas com baixo ponto de fusão, aos tratamentos com elastómeros, os níveis de pó diminuem relativamente às rolhas com os tratamentos apenas com elastómeros, garantindo uma melhor proteção. De acordo com a Tabela 1, o tratamento EB2 é uma iteração do tratamento EB1, ou seja, é constituído pelos mesmos compostos. No entanto, o EB2 apresenta maior quantidade de parafina (mais 26 % do que o tratamento EB1) e, pelos resultados obtidos, pode afirmar-se que esta quantidade adicionada implica uma redução significativa no nível de pó libertado, de 0,31 para $0,23 \text{ mg} \cdot rolha^{-1}$. O aumento da quantidade de parafina do tratamento EB1 para o tratamento EB2 surgiu da necessidade de aumentar as forças de extração (resultado mostrado mais à frente) e resultou numa melhor proteção da rolha.

Comparando com os tratamentos já implementados nesta unidade industrial, verifica-se que os tratamentos com parafinas e elastómeros de silicone apresentam uma eficiência superior, garantindo uma maior barreira na superfície das rolhas. As rolhas com o tratamento *R0* libertam $1,79 \text{ mg} \cdot \text{rolha}^{-1}$ e com o tratamento *R4* $0,47 \text{ mg} \cdot \text{rolha}^{-1}$, de partículas.

3.1.2. QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE TRATAMENTO

Como já referido, o teste de quantificação de teor de tratamento foi apenas aplicado a rolhas tratadas com tratamentos que contêm parafinas, *EA1*, *EA2*, *EA3*, *EB1*, *EB2*, *P1*, *P2* e *P3*, devido ao solvente utilizado, o n-hexano, apenas dissolver estes compostos. No entanto, neste teste para além de tratamento, é possível que ocorra a libertação de outras partículas para a solução. Desta forma, realizou-se um “branco” que corresponde à realização deste teste a rolhas sem tratamento de superfície. O resultado obtido para estas rolhas corresponde, aproximadamente, a $0,80 \text{ mg} \cdot \text{rolha}^{-1}$ e diz respeito à quantidade de cortiça que é libertada para a solução de n-hexano.

Os resultados obtidos e os respetivos desvios padrão para as rolhas com os tratamentos aplicados, já com a subtração do valor do “branco”, encontram-se representados na Figura 22.

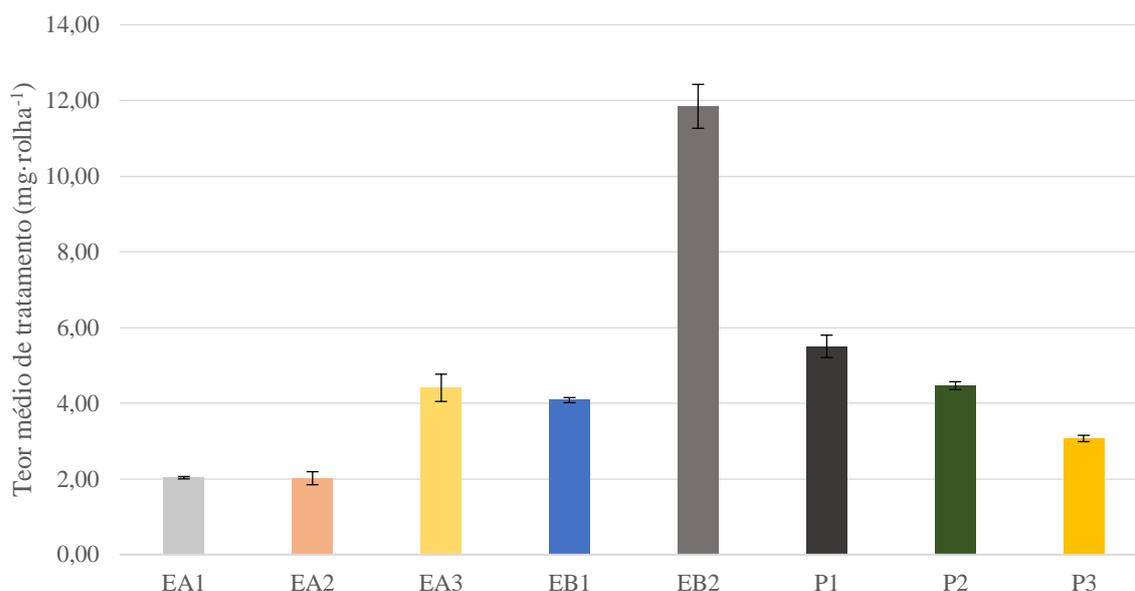


Figura 22 – Resultados obtidos no teste de quantificação de teor de tratamento para as rolhas com os tratamentos de superfície que contêm parafina.

Tendo em conta os limites teóricos estabelecidos pela empresa que, por motivos de confidencialidade não podem ser referidos, pode-se afirmar que todos os valores obtidos neste teste se encontram dentro destes limites.

Os tratamentos *P1*, *P2* e *P3* apresentam, na sua composição, a mesma quantidade de parafina, no entanto, como é possível verificar pelos resultados presentes na Figura 22, a quantidade de tratamento aplicado na rolha diferiu. Nas rolhas com o tratamento *P1* foi extraído $5,50 \text{ mg} \cdot$

$rolha^{-1}$ de tratamento, enquanto que nas rolhas com o tratamento *P3* apenas foi extraído $3,07\text{ mg} \cdot rolha^{-1}$ de tratamento. As parafinas utilizadas nos tratamentos apresentam pontos de fusão distintos, sendo superior no tratamento *P1*. Diferentes pontos de fusão estão relacionados com diferentes pesos moleculares da parafina. Como referido anteriormente, os pontos de fusão levam a que a distribuição do tratamento na superfície da rolha seja distinta. Esta diferença e o facto da amostragem utilizada para cada ensaio ser pequena (24 rolhas) pode ser a razão da diferença nos resultados obtidos.

No tratamento *EB2* a quantidade de parafina aplicada é ligeiramente inferior aos tratamentos *P1*, *P2* e *P3*, mas, no entanto, observa-se que o teor de tratamento extraído é superior. Possivelmente, para além de parafina foram extraídos mais compostos, como o elastómero de silicone.

3.1.3. TESTE DE COLAGEM

Este teste tem como objetivo verificar se, com os tratamentos à base de parafina e/ou de elastómeros de silicone, as colas utilizadas na capsulagem apresentam um bom desempenho. As colas utilizadas são de base EVA (Acetato de Vinilo Etileno). Na Figura 23 encontram-se os resultados obtidos para as rolhas com os tratamentos à base de elastómeros de silicone (*EA* e *EB*) e à base de parafina (*P1*, *P2* e *P3*).

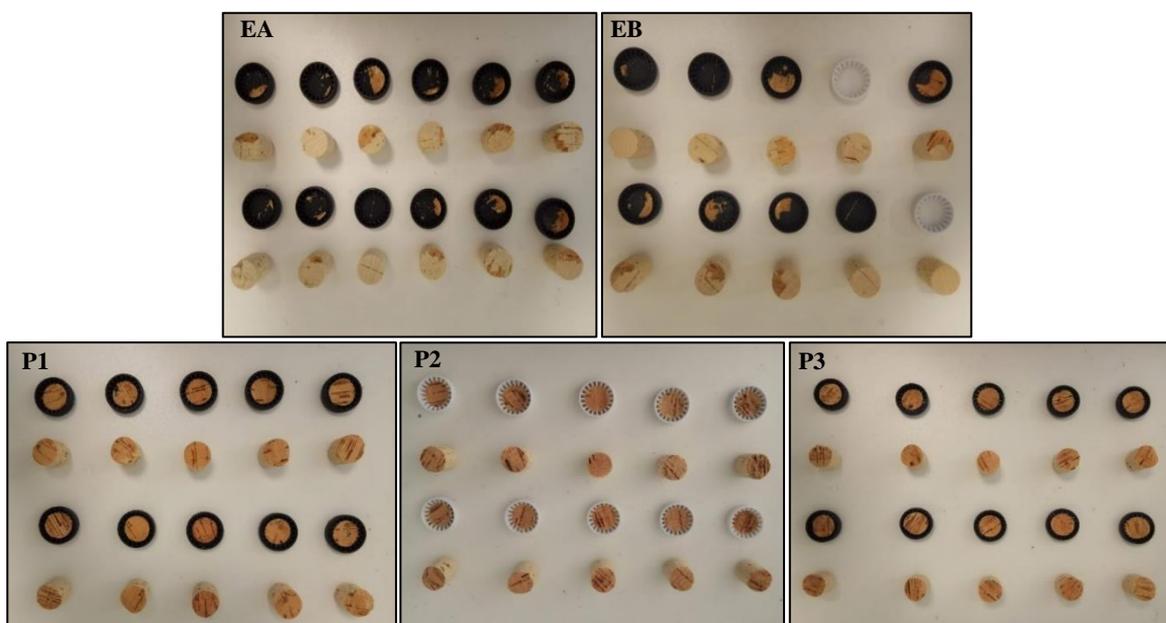


Figura 23 - Resultados obtidos no teste de colagem das rolhas com os tratamentos *EA*, *EB*, *P1*, *P2* e *P3*.

Pelos resultados apresentados na figura acima, pode-se observar que para as rolhas com os tratamentos à base de parafina (*P1*, *P2* e *P3*) a rutura ocorre no corpo da rolha, concluindo que a cola utilizada na capsulagem adere bem a este tipo de tratamento. Pelo contrário, quando o tratamento é à base de elastómeros de silicone, a cola já não apresenta a mesma eficiência, observando-se menos de 60 % da rolha na cápsula.

Na Figura 24 encontram-se os resultados do teste de colagem realizado às rolhas tratadas com elastómero e parafina, podendo concluir-se que a presença de elastómero de silicone no tratamento de superfície faz com que a cola não adira à superfície da rolha. Assim, neste tipo de tratamento, a rolha necessitará de passar pelo processo de retificação, onde o seu topo é polido retirando todo o tratamento aplicado. Desta forma, a cola é colocada diretamente em contacto com a cortiça, assegurando que a rolha fica colada à cápsula.

Neste sentido, de seguida realizaram-se teste de colagem após o processo de retificação das rolhas com tratamento à base de elastómero de silicone (Figura 25), sendo visível que após o processo mecânico de retificação, a cola já consegue aderir à rolha, garantindo uma boa colagem.

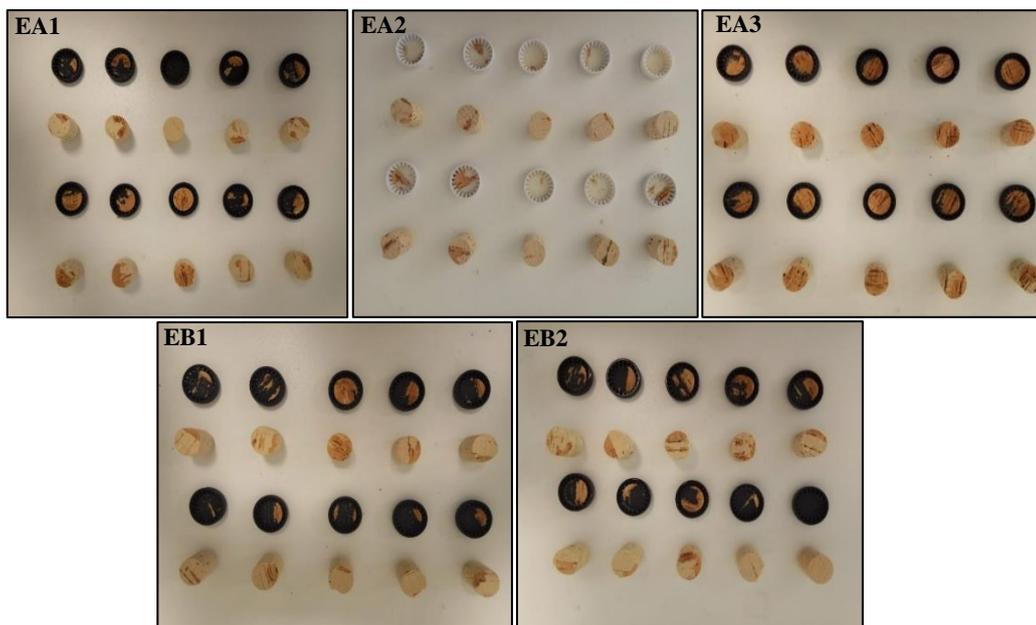


Figura 24 - Resultados obtidos no teste de colagem das rolhas com os tratamentos EA1, EA2, EA3, EB1 e EB2.

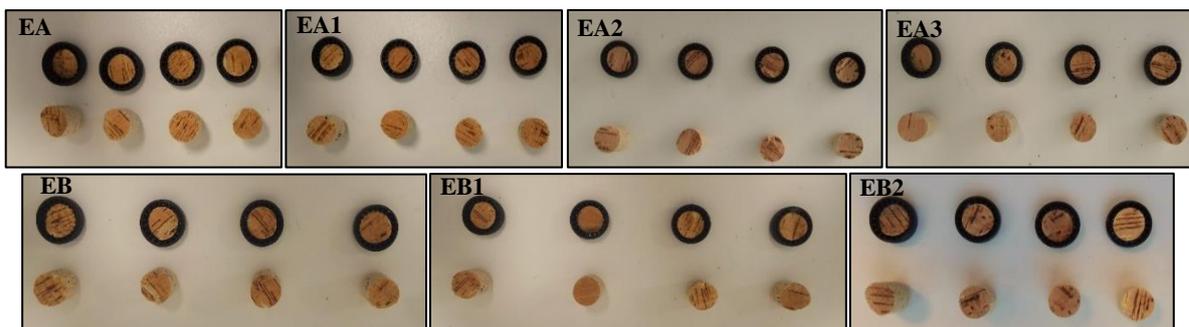


Figura 25 - Resultados obtidos no teste de colagem após retificação das rolhas.

3.1.4. FORÇAS DE INSERÇÃO E DE EXTRAÇÃO

Como já foi referido, outro dos objetivos da aplicação de tratamento de superfície nas rolhas consiste em ajustar o coeficiente de atrito entre a cortiça e o vidro, de forma a facilitar o processo de inserção e de extração da rolha na garrafa. As rolhas capsuladas são utilizadas em bebidas cujo consumo não é finalizado, na maioria das vezes, na primeira utilização, sendo necessário garantir que este processo permite a reutilização da rolha.

Assim, realizou-se este teste de forma a verificar se os tratamentos desenvolvidos garantem a lubrificação necessária à rolha. Na Figura 26 encontram-se os valores obtidos para as forças de inserção das rolhas com os tratamentos em estudo e na Figura 27 para as forças de extração. As linhas a vermelho representam os limites superior e inferior especificados para cada força: 15 a 20 *daN* para as forças de inserção e 5 a 11 *daN* para as forças de extração.

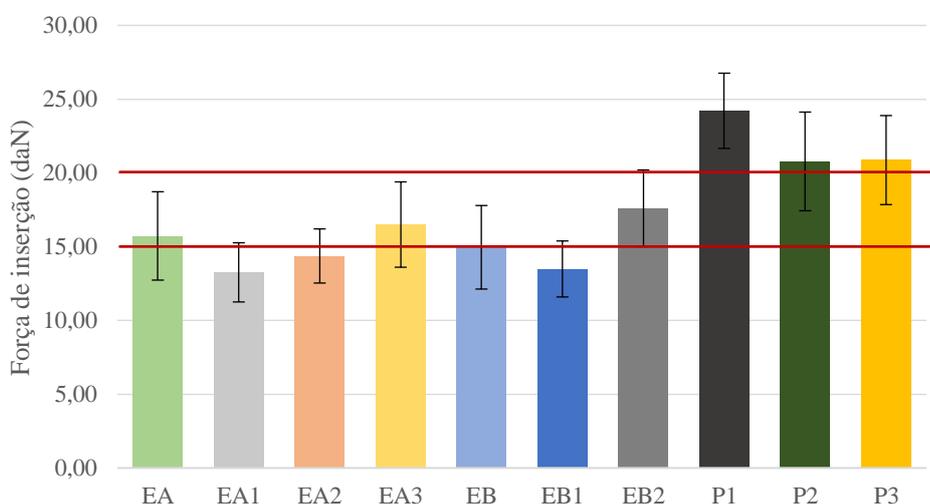


Figura 26 - Resultados obtidos para as forças de inserção, em *daN*, das rolhas com os tratamentos estudados.

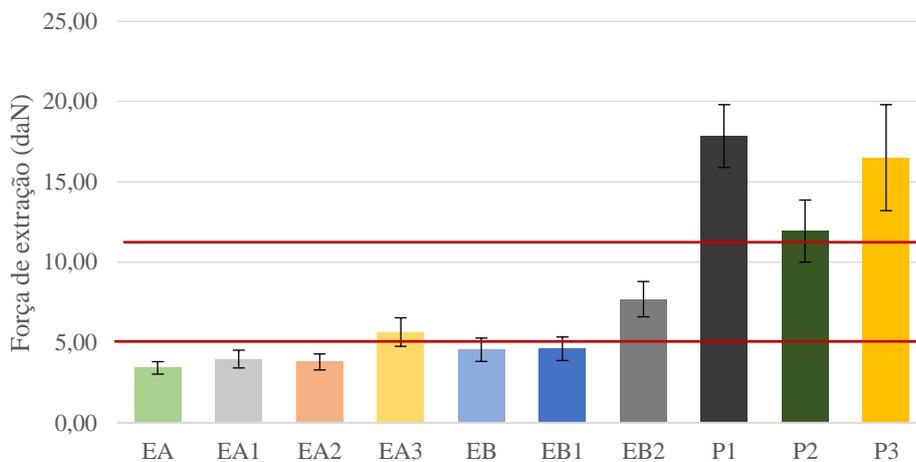


Figura 27 - Resultados obtidos para as forças de extração, em *daN*, das rolhas com os tratamentos estudados.

A análise dos resultados obtidos permitiu concluir que as rolhas com os tratamentos constituídos apenas por parafina apresentam valores elevados para ambas as forças, pelo que se pode inferir que a parafina aumenta o coeficiente de atrito entre a rolha e a superfície do vidro, sendo necessário aplicar mais força para inserir e para extrair a rolha. Por sua vez, as rolhas tratadas apenas com elastómeros de silicone apresentam valores muito baixos, principalmente na força de extração. Isto deve-se ao facto de o elastómero lubrificar a superfície da rolha, tornando o processo de extração mais facilitado. No entanto, estes valores estão abaixo dos limites especificados, podendo ocorrer problemas de estanquicidade (vazamento da bebida).

As rolhas tratadas com elastómeros de silicone e com parafinas são as que apresentam melhores valores de forças. A combinação de ambos os compostos provoca, na superfície da rolha, a lubrificação necessária para que esta seja utilizada como vedante, facilitando o processo de extração. Verifica-se que um ligeiro aumento de parafina (*EB2* comparativamente a *EB1*) traduz-se em resultados mais favoráveis de forças.

Estes primeiros quatro testes realizados são os mais pertinentes devido às propriedades que as rolhas necessitam de ter após o tratamento aplicado. As rolhas com os tratamentos *EB2* e *EA3* foram as que, em todos os testes, apresentaram melhores resultados.

Os tratamentos *EB1* e *EB2* são constituídos pelos mesmos componentes, mas no tratamento *EB2* a quantidade aplicada de parafina é superior. Como se pode observar, as rolhas com este tratamento apresentaram, em todos os testes já realizados, melhores resultados do que as rolhas com o *EB1*. Desta forma, doravante, já não serão realizados testes às rolhas com o tratamento *EB1*.

3.1.5. TESTE DE ABSORÇÃO EM ESTUFA

O teste de absorção em estufa foi realizado em água e numa solução etanólica a 50 %(*V/V*). Este é um teste de controlo onde se verifica se o tratamento conferiu impermeabilidade à rolha, pela quantificação da quantidade de líquido absorvido.

Na Figura 28 encontram-se os resultados obtidos no teste de absorção em água e em etanol a 50 %(*V/V*) para as rolhas com os tratamentos em estudo, com os respetivos desvios padrão. As linhas representadas simbolizam os limites máximos de absorção em água (reta azul que corresponde a 70 %) e etanol (reta laranja que corresponde a 90 %).

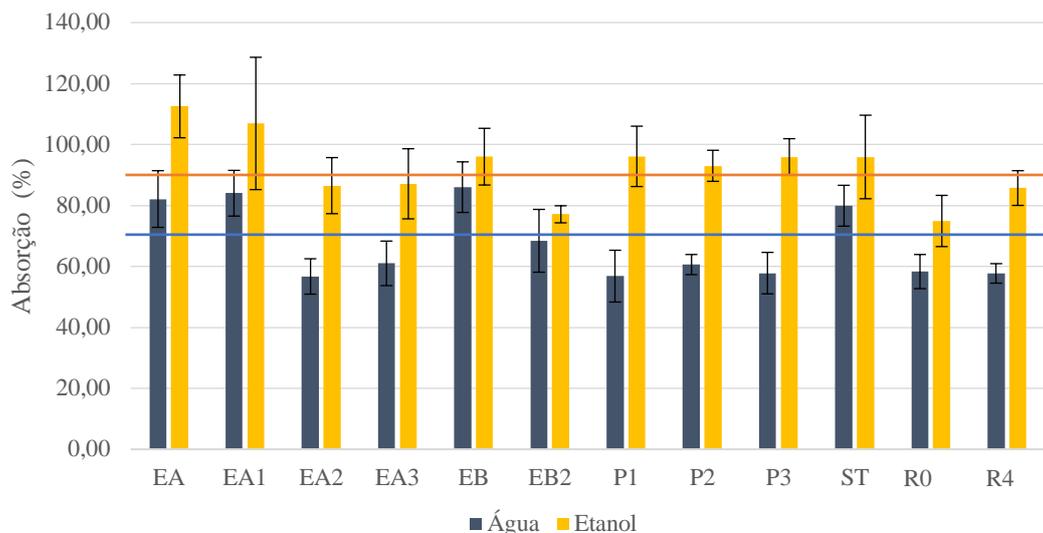


Figura 28 - Resultados obtidos no teste de absorção em estufa com água e com uma solução etanólica a 50%(V/V).

Analisando os resultados obtidos, pode-se observar que em soluções etanólicas a absorção é superior do que em água. Tal resultado já era esperado, devido à cortiça ser hidrofóbica, tal como os compostos dos tratamentos de superfície aplicados, apresentando menor afinidade para a água do que para o etanol.

As rolhas com os tratamentos à base de parafina, apesar de apresentarem valores superiores ao limite de absorção em etanol, apresentam valores inferiores de absorção quando comparados com os tratamentos à base de elastómeros, concluindo-se que a parafina confere maior impermeabilidade às rolhas. Uma alteração do ponto de fusão da parafina não se traduz numa diferença significativa destes valores.

As rolhas revestidas com os tratamentos *EA2*, *EA3* e *EB2* são as que apresentam menores valores de absorção, no entanto, quando comparado com as rolhas com os tratamentos já existentes nesta unidade industrial, a diferença não é significativa.

3.1.6. TESTE DE CAPILARIDADE

No teste de capilaridade é avaliada a progressão capilar que ocorre quando a rolha fica em contacto com uma solução corada etanólica a 12%(V/V) durante 24 horas. A partir deste é possível aferir se o tratamento aplicado confere proteção à rolha, evitando este fenómeno.

Na Figura 29 apresentam-se fotografias das rolhas sem tratamento e tratadas com os dois sistemas já implementados na unidade industrial e na Figura 30 das rolhas revestidas com os tratamentos em estudo.

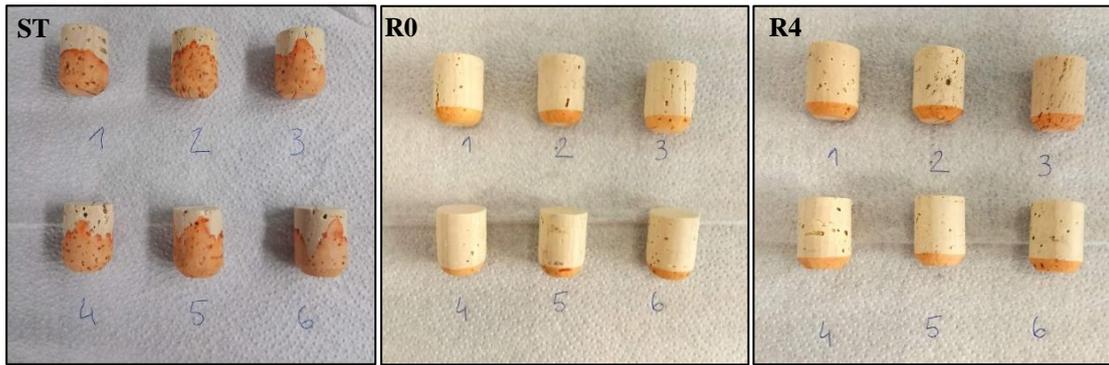


Figura 29 - Resultados obtidos no teste de capilaridade das rolhas sem tratamento e com os tratamentos já implementados na unidade industrial.

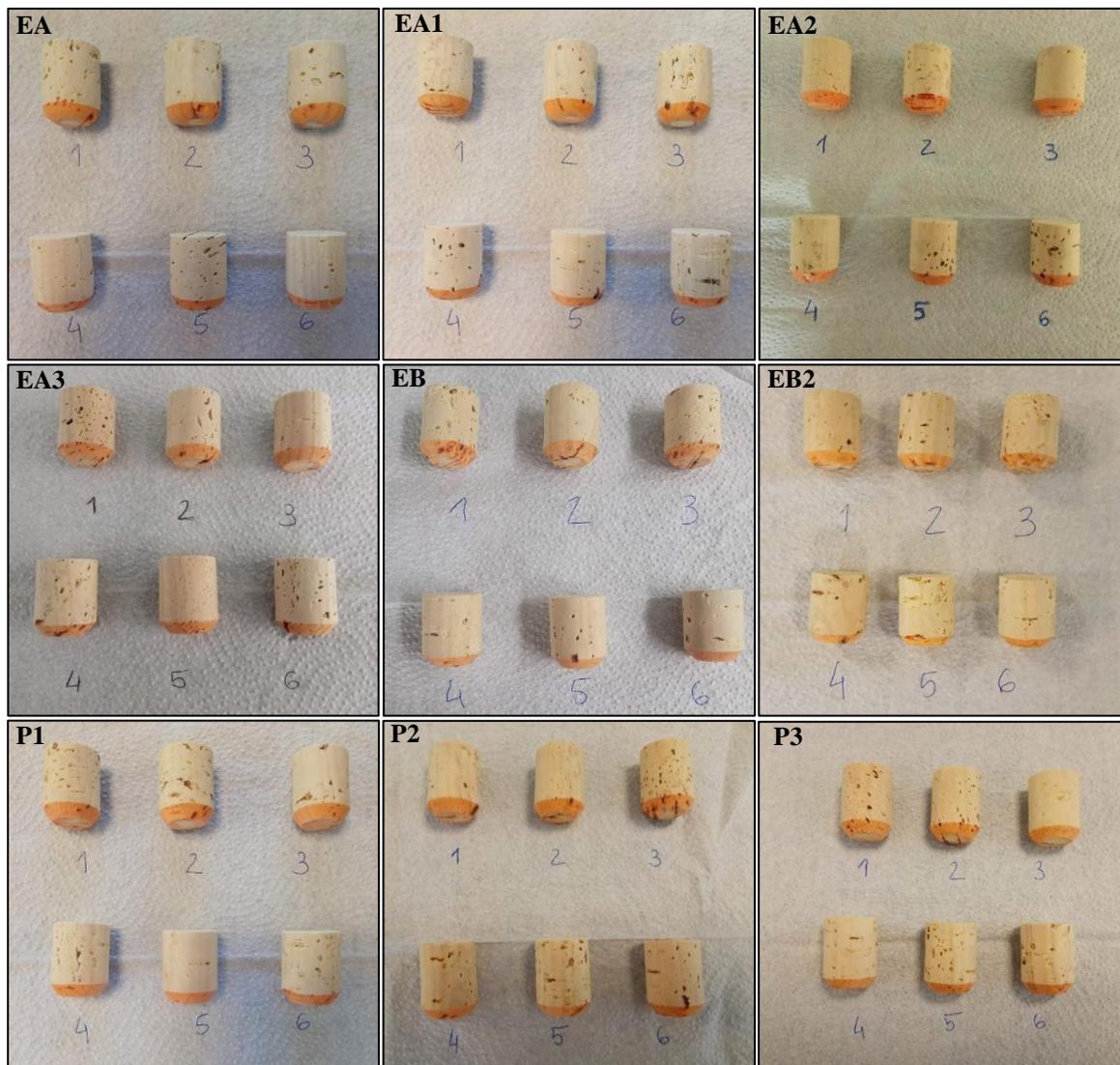


Figura 30 - Resultados obtidos para o teste de capilaridade das rolhas com os tratamentos estudados.

Como esperado, quando as rolhas não apresentam qualquer tipo de tratamento de superfície ocorre progressão capilar. Este fenómeno de capilaridade ocorre devido à desproteção da rolha e à afinidade que a cortiça apresenta com a solução utilizada.

Por outro lado, todos os tratamentos aplicados conferem à rolha proteção, garantindo a sua impermeabilidade, não sendo notória a progressão capilar. Tanto a parafina como os elastómeros protegem a rolha, tornando-a impermeável. Este resultado está de acordo com o obtido no teste de absorção em estufa.

3.1.7. TESTE DE MOLHABILIDADE

O teste de molhabilidade tem como objetivo avaliar a hidrofobicidade da rolha após a aplicação do tratamento de superfície. Para tal, realizou-se o teste da gota, que consiste em aplicar uma gota de água corada no topo da rolha (momento inicial) e observar, passadas 24 horas (momento final), se ocorreu o espalhamento da gota. Durante as 24 horas ocorre a evaporação do solvente e, após este período, verifica-se o tamanho da mancha que corresponde à zona molhada.

Os resultados obtidos encontram-se representados, em formato digital, na Figura 31.

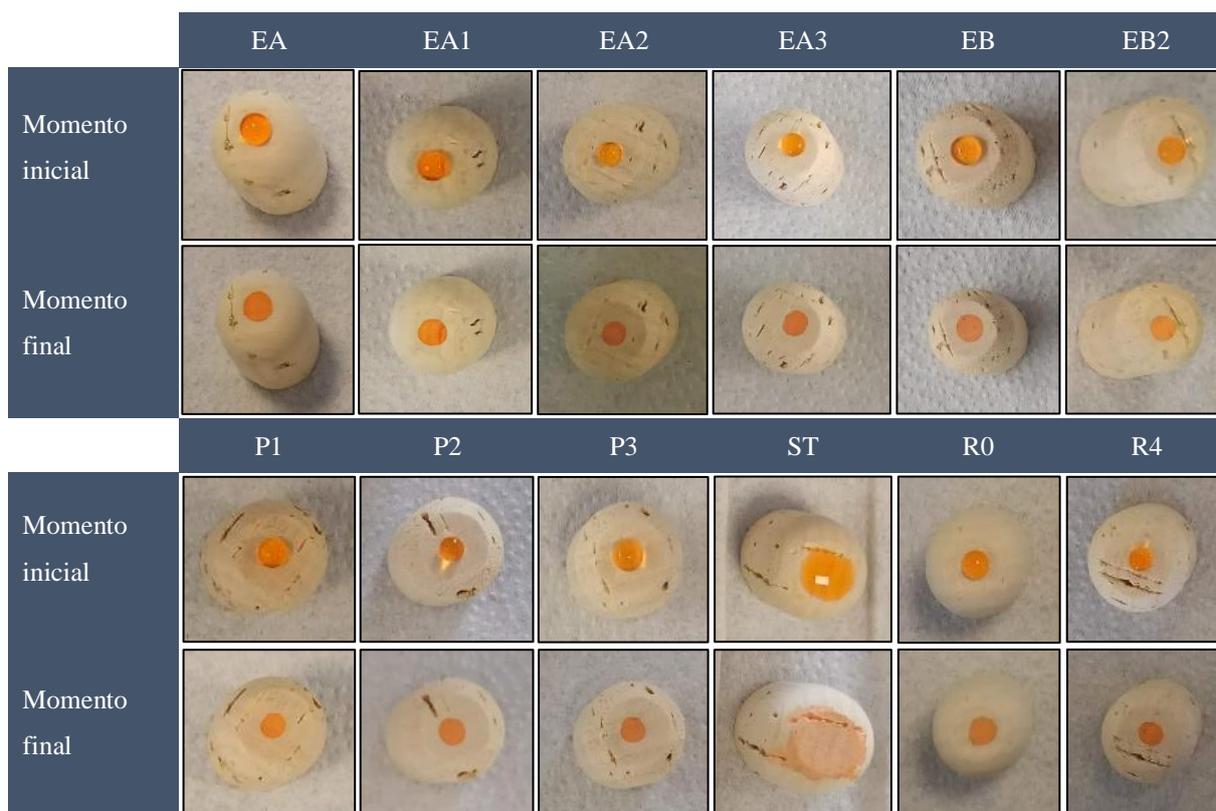


Figura 31 - Resultados obtidos no teste de molhabilidade realizado às rolhas com todos os tratamentos.

Pode concluir-se que na ausência de tratamento de superfície ocorre o espalhamento da gota. Este espalhamento verificou-se imediatamente após a aplicação da gota na rolha. Tal resultado já era esperado, tendo em conta os resultados obtidos no teste de absorção em estufa e no teste de capilaridade para as rolhas sem tratamento, onde se verificou uma grande absorção de água e uma elevada progressão capilar.

No entanto, nas rolhas tratadas o espalhamento não se verificou e a solução apenas “molhou” a rolha no local onde a gota foi colocada. Este fenómeno foi observado para todos os tratamentos aplicados, concluindo que estes conferem à rolha maior hidrofobicidade, diminuindo a molhabilidade da cortiça. Tal resultado está de acordo com os obtidos nos testes anteriores, nos quais se verificou a impermeabilidade conferida por estes.

3.1.8. TESTE DE QUANTIFICAÇÃO DE TEOR DE PÓ NUMA SOLUÇÃO ALCOÓLICA

O teste de quantificação de pó *standard* é realizado em água, não se aproximando das condições a que as rolhas efetivamente vão estar sujeitas. As bebidas espirituosas apresentam elevados teores de álcool e são soluções ácidas. Desta forma, é essencial avaliar o comportamento das rolhas tratadas quando em contacto com soluções alcoólicas ácidas.

Assim, este teste consistiu em determinar o teor de partículas libertado quando as rolhas estão em agitação numa solução etanólica a 50 % (V/V) e numa solução composta por ácido acético a 3 % (V/V) e etanol a 50 % (V/V), sendo esta última as condições mais próximas da realidade.

Este teste foi realizado a rolhas com os tratamentos *EA3* e *EB2*, visto que estes foram os que apresentaram melhores resultados nos diferentes testes apresentados anteriormente. De forma a observar o comportamento das rolhas tratadas apenas com elastómeros e apenas com parafinas, também se realizou o teste a rolhas com os tratamentos *EB* e *P3*. E, como nos testes já descritos, utilizaram-se rolhas com o tratamento *R0* e *R4* como forma de comparação.

Na Figura 32 encontram-se os resultados obtidos. De forma a facilitar a comparação dos resultados nas três soluções distintas, estão representados também os valores obtidos no teste de teor de pó *standard*.

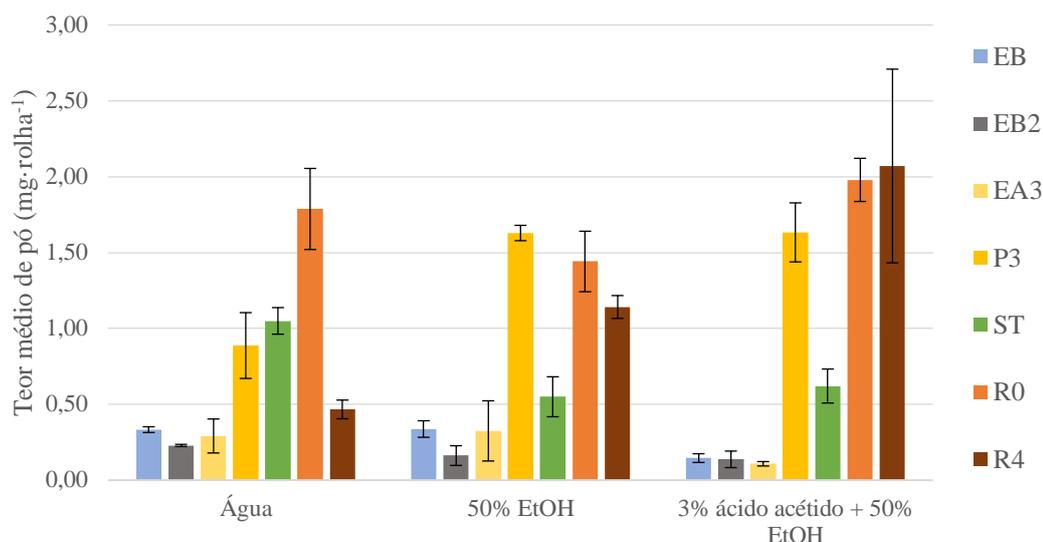


Figura 32 - Resultados obtidos no teste de quantificação de teor de pó numa solução etanólica.

Estes resultados permitiram verificar que, ao contrário dos tratamentos já existentes, os tratamentos à base de elastómeros de silicone criam uma maior proteção às rolhas quando em contacto com soluções alcoólicas. A quantidade de teor de pó libertada pelas rolhas cujo tratamento contém elastómeros de silicone mantém-se praticamente constante em soluções alcoólicas e diminui significativamente quando em meio ácido. O elastómero de silicone torna o tratamento mais resistente às soluções alcoólicas e ácidas devido à reticulação do polímero. É importante referir que, em meio ácido, ocorre uma diminuição significativa do teor de pó libertado pelas rolhas tratadas apenas com elastómeros (diminui de $0,33 \text{ mg} \cdot \text{rolha}^{-1}$ para $0,15 \text{ mg} \cdot \text{rolha}^{-1}$).

Os tratamentos somente à base de parafina, tal como os tratamentos já implementados, deixam a rolha desprotegida em meios alcoólicos. Devido à estrutura química da parafina, quando em contacto com soluções agressivas, esta é dissolvida, sendo extraída da superfície da rolha e arrastada para a solução. Desta forma, quando em contacto com um meio alcoólico ácido a quantidade de partículas libertadas aumenta ($1,63 \text{ mg} \cdot \text{rolha}^{-1}$).

Assim, pode concluir-se que, nas condições mais próximas da realidade, os tratamentos com elastómeros de silicone são os que conferem maior proteção às rolhas, impedindo que ocorra a libertação de partículas para a solução. Os tratamentos *EB2* e *EA3* diminuem o teor de pó para $0,14$ e $0,11 \text{ mg} \cdot \text{rolha}^{-1}$, respetivamente, quando em soluções mais próximas da realidade (soluções alcoólicas ácidas). As rolhas com os tratamentos já implementados apresentam valores bastante superiores: $1,98 \text{ mg} \cdot \text{rolha}^{-1}$ para o *R0* e $2,07 \text{ mg} \cdot \text{rolha}^{-1}$ para o *R4*.

3.1.9. TESTE DE MIGRAÇÃO DE COR

Os taninos são compostos fenólicos não estruturais presentes na composição da cortiça e responsáveis pela sua coloração acastanhada. Quando em contacto com uma solução alcoólica, estes compostos podem ser extraídos, migrando para a solução, contribuindo para o amarelecimento desta. Em bebidas “brancas” (onde a cor da bebida é completamente transparente), esta migração é indesejada, principalmente a nível visual e organolético. Por este motivo, é importante garantir a impermeabilidade do tratamento a estes compostos quando aplicados na superfície das rolhas, de forma a preservar a coloração da bebida.

O teste de migração de cor da rolha para a bebida teve a duração de cerca de 15 dias e foi realizado apenas a rolhas com os tratamentos que apresentaram melhores resultados nos restantes testes já mencionados: *EA3* e *EB2*. Estes foram comparados com rolhas tratadas com o tratamento *R4*, o tratamento mais utilizado na unidade Amorim Top Series.

Os frascos, contendo a solução etanólica a 40 % (V/V) e as rolhas, foram colocados na posição horizontal, numa sala com temperatura controlada (a cerca de 20 °C). Os resultados obtidos encontram-se representados na Figura 33, onde são representados os valores de absorvência (Abs) em função do tempo (em dias).

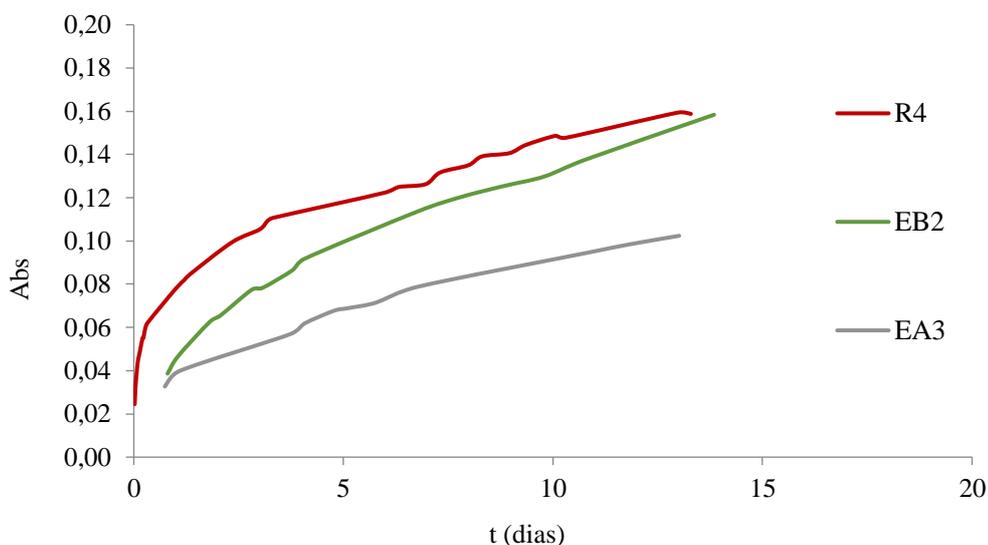


Figura 33 - Resultados obtidos no teste de migração de cor para as rolhas com os tratamentos *R4*, *EB2* e *EA3*.

Ambos os tratamentos estudados neste teste são à base de elastómeros de silicone e de parafina, no entanto o tratamento *EB2* é à base de parafina com ponto de fusão entre 56-58 °C e o tratamento *EA3* é à base de parafina com um ponto de fusão entre 80-85 °C. É necessário ter em conta que as rolhas “base” onde foram aplicados os tratamentos, apesar de serem rolhas naturais, são diferentes (lotes diferentes) e, devido à variabilidade da composição química da cortiça, podem

apresentam características distintas, como diferentes quantidades dos compostos fenólicos, sendo estas demonstradas nos resultados.

Pelo gráfico acima, pode concluir-se que, em todos os casos avaliados, o valor da absorvência aumenta com o tempo. Verifica-se ainda que as rolhas com os tratamentos desenvolvidos apresentam valores de absorvência inferiores ao das rolhas tratadas com R4. Assim, confirma-se que ambos os tratamentos diminuem a migração dos compostos fenólicos, diminuindo a possível alteração de cor da solução. No entanto, o tratamento EA3 é o que permite obter valores mais reduzidos.

É necessário salientar que este parâmetro não é limitativo para a aprovação do tratamento de superfície, pois para bebidas “brancas” existem tratamentos específicos a aplicar.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DO ENSAIO DE ENVELHECIMENTO DE ROLHAS TRATADAS COM QUITOSANO

As rolhas tratadas com diferentes soluções de quitosano passaram por um ensaio de envelhecimento durante seis meses (teste A). Após este período, realizaram-se diversos testes de forma a avaliar as diferenças físicas das rolhas e das soluções utilizadas no teste.

3.2.1. ANÁLISE VISUAL

3.2.1.1. TESTE A

Inicialmente, realizou-se uma análise visual às soluções etanólicas contidas nas garrafas, de forma a avaliar a alteração da cor (de incolor para amarelada) e a presença de partículas. A alteração da cor está relacionada com a migração dos compostos fenólicos, como referido anteriormente, devido à não proteção da rolha.

A coloração das soluções foi avaliada de 1 a 3, de acordo com o nível de intensidade da cor. Na Figura 34 é possível observar os 3 níveis de intensidade da cor avaliados, onde o nível 1 corresponde à cor inicial da solução (sem migração dos compostos fenólicos para a solução) e 3 ao nível máximo de alteração de cor.



Figura 34 - Mudança de cor para os níveis 1 a 3.

Este teste foi realizado a rolhas (Naturais (N) e NeutroTop (NT) revestidas com todas as soluções de quitosano utilizadas no teste de envelhecimento (teste A).

Na Figura 35 encontram-se os resultados médios obtidos para todas as garrafas, colocadas tanto na posição vertical como na posição horizontal.

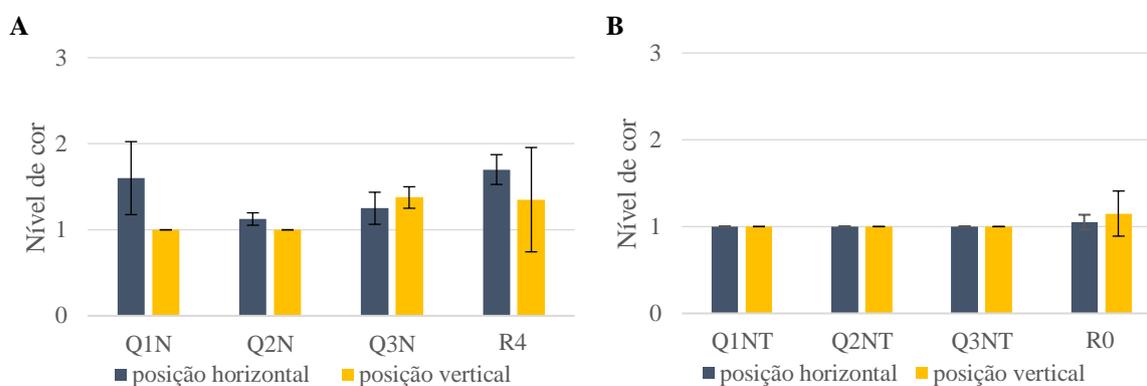


Figura 35 - Resultados da análise visual para a avaliação do nível de cor das soluções vedadas com rolhas Naturais (A) e com rolhas NeutroTop (B).

As soluções vedadas com rolhas NeutroTop não apresentam alteração de cor, ao contrário do que se pode observar para as rolhas Naturais. As rolhas Naturais correspondem a uma peça única de cortiça, enquanto que as rolhas NeutroTop são grânulos de cortiça colados entre si, apresentando uma quantidade inferior de cortiça (20-30 % da composição da rolha é cola). Para além disto, nas rolhas NeutroTop a quantidade de compostos fenólicos presentes na cortiça é inferior devido à

melhor eficácia no processo de lavagem (a lavagem não ocorre apenas na superfície externa da rolha, como é o caso das rolhas Naturais). A ausência de poros também diminui a migração dos taninos.

De facto, analisando as soluções resultantes do teste com rolhas Naturais, observa-se que ocorre alteração da cor para amarelado. Esta alteração é mais significativa nas garrafas que foram armazenadas na posição horizontal, devido ao contacto direto que existe entre a solução etanólica ácida e as rolhas.

Comparando os resultados obtidos com as rolhas tratadas com R0 e R4, conclui-se que os tratamentos à base de quitosano conferem uma boa proteção às rolhas, impedindo a migração dos taninos.

Após a análise de cor, verificou-se a existência de partículas nas soluções. De igual forma, a presença de partículas foi avaliada de 1 a 3 onde 1 equivale à ausência destas, 2 à presença de uma ou duas partículas e 3 à presença de mais de duas partículas na solução. Na Figura 36 encontram-se os resultados obtidos para as soluções avaliadas com os respetivos desvios padrão.

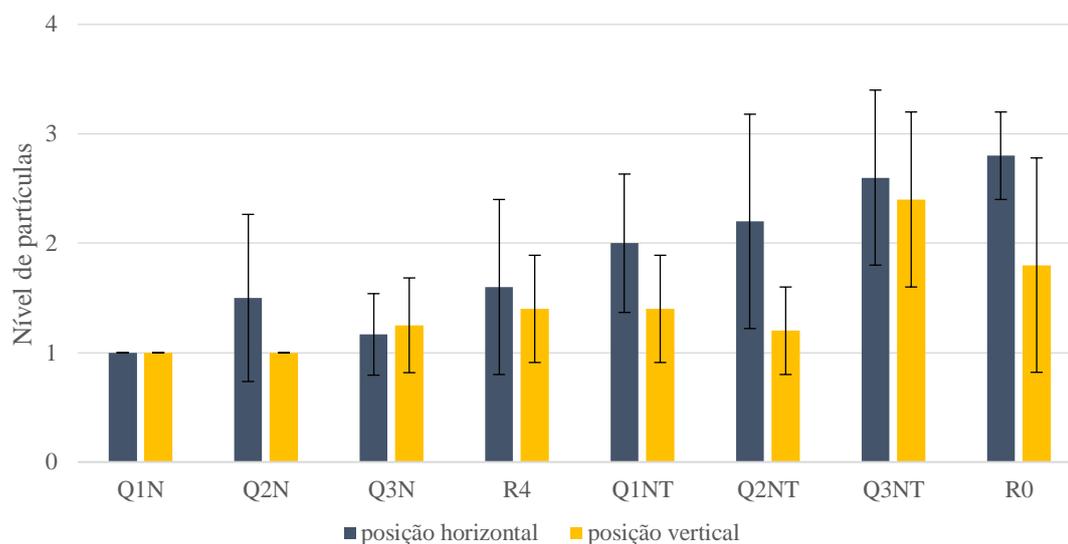


Figura 36 - Resultados obtidos na análise visual para a deteção de partículas na solução.

Analisando os resultados obtidos neste estudo, verifica-se que nas garrafas com rolhas NeutroTop é mais visível a presença de partículas na solução. Contudo, as partículas detetadas não apresentavam todas o mesmo aspeto. Algumas consistiam em partículas pequenas com uma cor acastanhada, relacionadas com a cortiça, e outras apresentavam uma coloração esbranquiçada, às quais as pessoas que realizaram a avaliação relacionaram com o filme de quitosano.

Como verificado anteriormente, na posição horizontal, devido ao contacto direto entre as rolhas e as soluções, a presença de partículas é superior. Nas rolhas Naturais não é tão notória a existência de partículas, sendo importante referir que, no tratamento Q1, que consiste em quitosano

dissolvido em ácido acético, não se verificou qualquer partícula na solução, em ambas as posições, resultado este que foi coerente entre todas as pessoas que realizaram a análise.

Nas soluções com rolhas tratadas com o tratamento *R0* e *R4* também foram visíveis algumas partículas que, visivelmente, apresentavam um aspeto semelhante às partículas esbranquiçadas detetadas nas soluções com rolhas tratadas com quitosano. Dado que ambos os tratamentos (*R0* e *R4*) não contêm quitosano na sua composição, torna-se impercetível que tipo de partículas são.

A grande dispersão de resultados está relacionada com o facto de esta análise ter sido realizada por 4 pessoas diferentes.

3.2.1.2. TESTE B

Com o intuito de reproduzir os resultados obtidos anteriormente, realizou-se um novo ensaio de envelhecimento em garrafa, ensaio de envelhecimento acelerado, em condições mais agressivas para as rolhas, com uma duração total de 14 dias.

Para tal, utilizaram-se apenas rolhas Naturais com os tratamentos *Q1* (15 rolhas), *Q3* (15 rolhas) e sem tratamento (10 rolhas). É de ter em conta que após o período do ensaio uma das garrafas com rolha tratada com *Q1* não se encontrava apta para avaliação, pelo que apenas foram avaliadas 14 rolhas com o tratamento *Q1* e *Q3*.

Neste ensaio as garrafas vedadas foram colocadas numa estufa a 40 °C, na posição horizontal. O procedimento adotado foi semelhante ao ensaio anterior, no entanto neste caso apenas se realizou a medição dos diâmetros das rolhas, antes e após o ensaio. Antes da realização do ensaio tirou-se uma fotografia das rolhas para posterior análise visual.

Existiram dois momentos de avaliação, nomeadamente 7 dias após o início do ensaio e após 14 dias. Em cada momento tiraram-se fotografias às garrafas para avaliar a cor e a presença de partículas, e às rolhas para verificar o aspeto visual.

É de notar que logo nos primeiros dias algumas rolhas sem tratamento de superfície “subiram pelo gargalo” da garrafa, não sendo possível avaliar 3 das garrafas. O fenómeno encontra-se representado na Figura 37 e, a partir deste torna-se evidente a necessidade da aplicação de tratamento de superfície nas rolhas para estas serem utilizadas como vedantes. Nas rolhas tratadas com soluções de quitosano, tal fenómeno não foi observado.



Figura 37 - Fenómeno observado nas rolhas sem tratamento de superfície durante o ensaio de envelhecimento acelerado.

As fotografias, das rolhas e das garrafas com as soluções etanólicas ácidas, encontram-se no Anexo I, na Tabela I 1 e na Tabela I 2, respetivamente, para ambos os momentos de avaliação.

É possível verificar, de acordo com os resultados obtidos, que não ocorreu degradação das rolhas. Pelo contrário, analisando a cor das soluções etanólicas ácidas contidas nas garrafas, verifica-se que em algumas ocorreu a migração dos compostos fenólicos da cortiça para a solução, conferindo a esta uma coloração amarelada. No entanto, é necessário ter em conta que a mudança de cor não foi tão notória como no teste A. A alteração de cor foi mais significativa nas garrafas com rolhas tratadas com Q1, após 14 dias em posição horizontal, numa estufa a 40 °C.

No que diz respeito à presença de partículas nas soluções, não foram observadas partículas semelhantes às observadas no teste A. As partículas detetadas apresentavam um tamanho muito pequeno e uma coloração acastanhada.

Assim, de acordo com os resultados obtidos, conclui-se que, para identificar as partículas presentes nas soluções, é necessário realizar mais ensaios de forma a obter reprodutibilidade dos resultados obtidos no teste A, em quantidades superiores. Com quantidades superiores e suficientes de partículas, será possível realizar uma análise FTIR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier), conseguindo identificar os compostos químicos presentes nas soluções.

3.2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS ROLHAS

3.2.2.1. TESTE A

Após analisadas as soluções etanólicas contidas nas garrafas, realizou-se uma caracterização das rolhas de cortiça tratadas com as diferentes soluções de quitosano, de forma a observar as diferenças físicas destas, após seis meses num teste de envelhecimento. Esta caracterização passou

por determinar as forças de extração (após os seis meses), a absorção de líquido, pela diferença de massa da rolha capsulada antes e após o ensaio, e a diferença do diâmetro que a rolha apresenta após o período do ensaio.

É usual que, após as rolhas estarem seis meses em garrafa, se observe uma diminuição das forças de extração. Desta forma, o objetivo principal do tratamento de superfície aplicado passa por minimizar esta diminuição, garantindo que após este período em envelhecimento em garrafa as rolhas capsuladas garantem as condições mínimas de vedação.

Assim, começou-se por realizar o teste de forças de extração de todas as amostras. Na Figura 38 e na Figura 39 encontram-se os resultados obtidos para as forças de inserção e para as forças de extração, respetivamente. É de notar que as forças de inserção foram realizadas no início do teste de envelhecimento, seis meses antes das forças de extração.

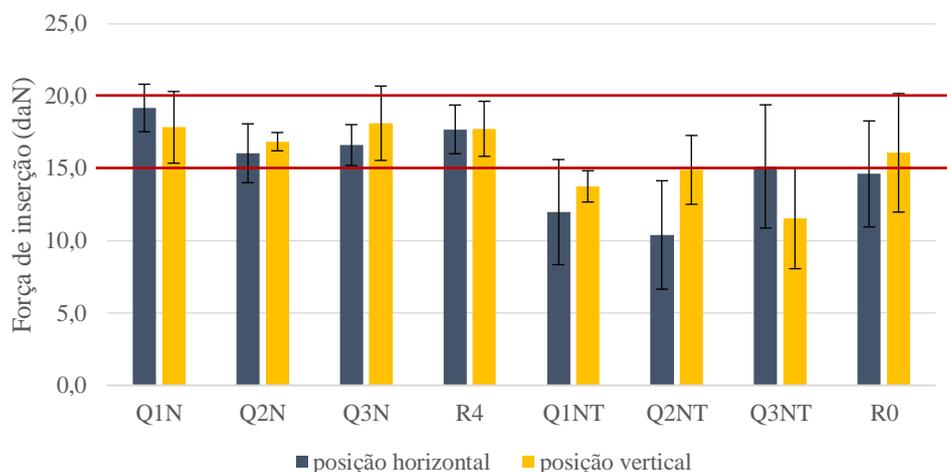


Figura 38 - Forças de inserção das rolhas tratadas com diferentes soluções de quitosano na posição horizontal e na posição vertical.

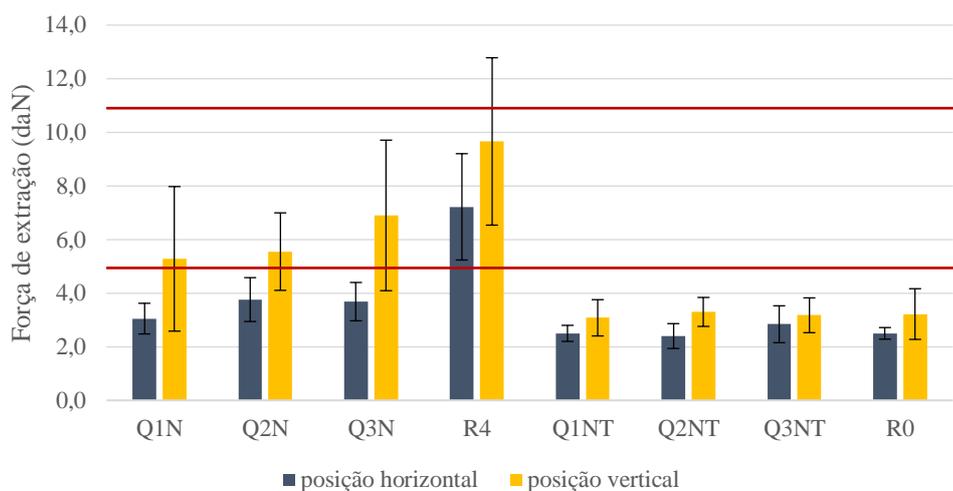


Figura 39 - Forças de extração das rolhas tratadas com diferentes soluções de quitosano na posição horizontal e na posição vertical.

Analisando os gráficos acima apresentados, relativamente às forças de inserção, para as rolhas Naturais, os valores obtidos encontram-se dentro dos limites estipulados pela empresa, sendo estes aceitáveis e adequados. Estes valores não dependem da posição em que as garrafas foram armazenadas, pois o ensaio de inserção foi realizado antes do armazenamento.

Relativamente às forças de extração, verifica-se que apenas em rolhas Naturais, na posição vertical, é que os valores são aceitáveis para garantir a vedação da rolha na garrafa. Na posição horizontal, os valores encontram-se no limiar dos limites aceitáveis estipulados, exceto a amostra Q1_N que apresenta um valor mais baixo. Para as rolhas NeutroTop, os valores encontram-se abaixo dos limites, tanto para as forças de inserção como para as forças de extração.

Após a realização do teste de forças de inserção e extração, determinou-se a absorção de líquido por cada rolha pela diferença das massas obtidas antes e depois do teste de envelhecimento. Os resultados obtidos, em %, encontram-se representados na Figura 40, tanto para a posição horizontal como para a posição vertical.

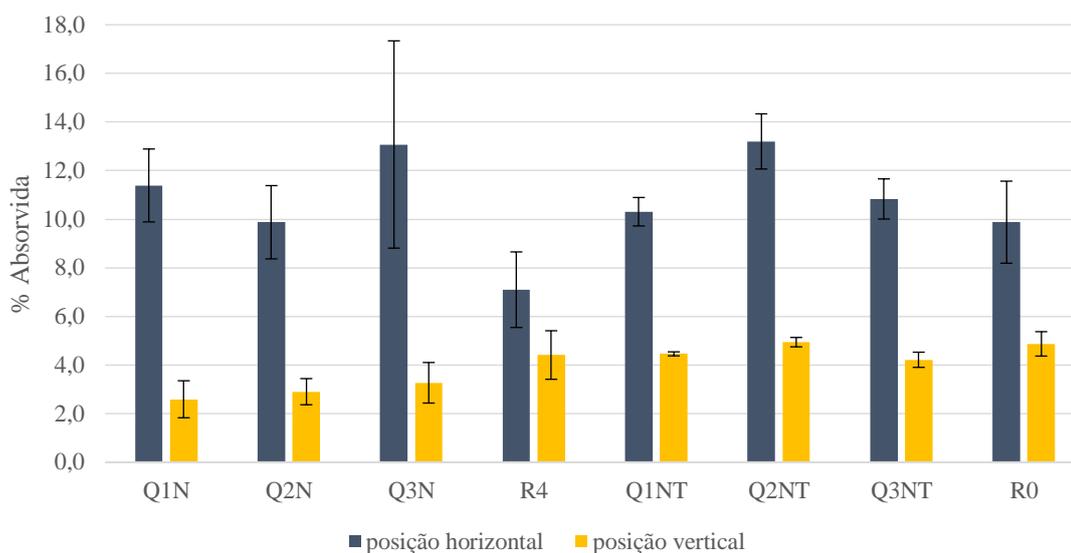


Figura 40 – Resultados da absorção das rolhas tratadas com diferentes soluções de quitosano, após seis meses, para a posição horizontal e para a posição vertical.

Como era esperado, observa-se que a absorção de líquido é superior nas garrafas que foram armazenadas na posição horizontal, devido ao contacto direto e contínuo que ocorreu entre a rolha e a solução etanólica. Tal foi verificado nos dois tipos de rolhas utilizados. Pelo contrário, na posição vertical obteve-se valores de absorção muito baixos.

Contudo, em ambas as posições, os valores obtidos são considerados aceitáveis, tendo em conta o período do teste.

Por fim, determinou-se a diferença de diâmetros, Δd , que as rolhas apresentam após seis meses no teste de envelhecimento em garrafa. Para tal, mediu-se o diâmetro no instante inicial (antes

do teste) e no momento final. Os resultados obtidos encontram-se representados na Figura 41, para as duas orientações avaliadas.

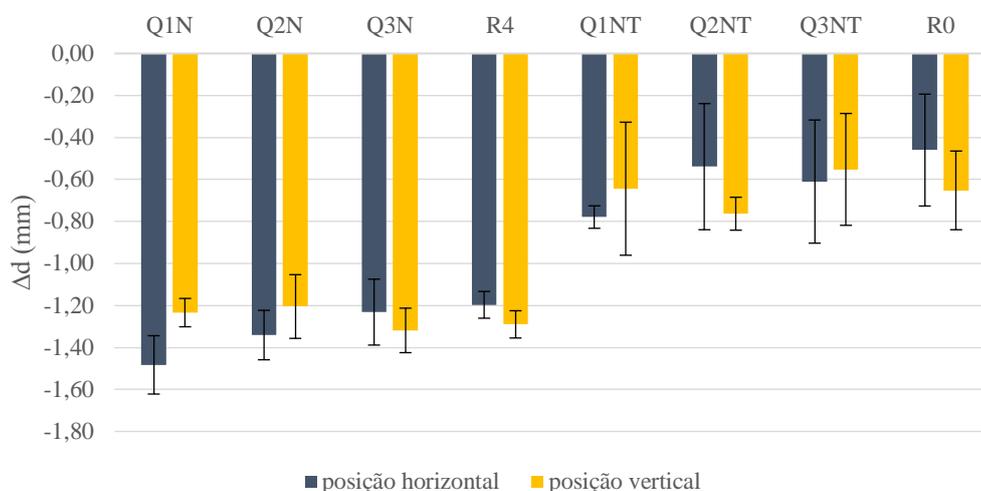


Figura 41 – Resultados da diferença de diâmetros das rolhas tratadas com diferentes soluções de quitosano após seis meses, na posição horizontal e na posição vertical.

Como se pode observar, passados seis meses ocorreu uma perda de diâmetro em todas as rolhas avaliadas. Esta perda está relacionada com a adaptação da rolha ao gargalo da garrafa.

Neste ensaio de envelhecimento foram utilizadas rolhas NeutroTop com compressão de 1 mm e rolhas Naturais com compressão de 1,5 mm. A compressão consiste na diferença entre o diâmetro interno do gargalo da garrafa e o diâmetro das rolhas. Por exemplo, para gargalos com diâmetro interno de 18 mm, utilizaram-se rolhas Naturais com diâmetro de 19,5 mm. A menor compressão das rolhas NeutroTop está relacionada com o facto destas rolhas serem menos elásticas do que as rolhas Naturais.

Desta forma, considerando as compressões das rolhas utilizadas, verifica-se que os valores obtidos são concordantes. A maior redução de diâmetro é observada nas rolhas Naturais, às quais está relacionada uma maior compressão. Os resultados não são dependentes da posição vertical ou horizontal das garrafas.

3.2.2.2. TESTE B

Como já mencionado, às rolhas que passaram pelo teste de envelhecimento acelerado, foi realizada apenas a medição do seu diâmetro, antes e após cada momento de avaliação. Pela diferença de diâmetros, realizou-se uma representação gráfica, Figura 42, dos resultados obtidas para os dois momentos de avaliação.

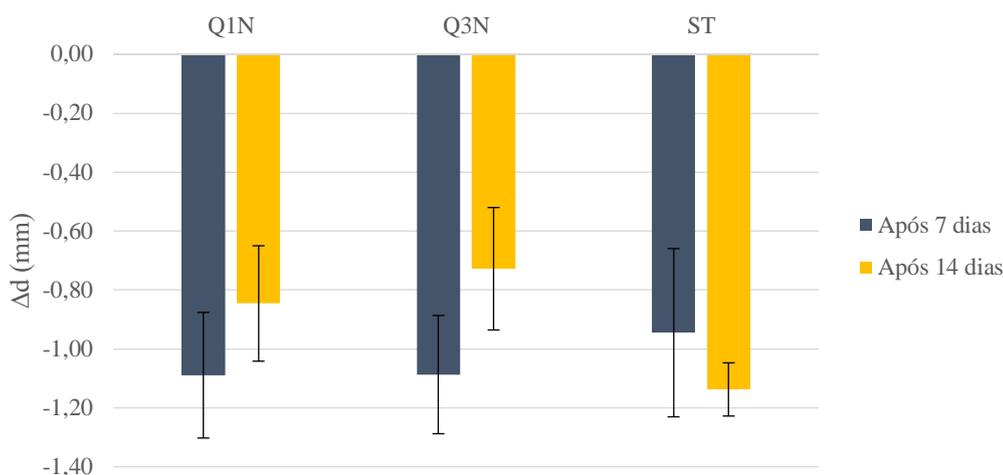


Figura 42 - Resultados da diferença de diâmetros das rolhas que passaram pelo teste de envelhecimento acelerado, após 7 dias e após 14 dias.

De acordo com os resultados obtidos, é possível afirmar que os tratamentos de superfície à base de quitosano aplicados às rolhas conferiram a estas a elasticidade necessária para que estas se adaptem ao gargalo das garrafas.

A perda de diâmetro que ocorreu não ultrapassa os limites de compressão já mencionados anteriormente, sendo esta superior após 7 dias em estufa. Após 14 dias a perda de diâmetro é inferior devido à adaptação ao gargalo. É importante referir que neste teste a perda de diâmetro é ligeiramente inferior à perda observada no teste A, concluindo que em seis meses a diferença é mais notória. No entanto, como já referido, a perda encontra-se dentro dos limites aceitáveis devido à compressão de cada rolha.

Assim, é possível concluir, após a análise dos resultados obtidos no teste A e no teste B, que os tratamentos de superfície à base de quitosano conferem às rolhas as propriedades para serem utilizadas como vedantes. Após seis meses em envelhecimento em garrafa, a migração dos compostos fenólicos não foi notória em todas as garrafas e a presença de partículas não foi suficiente para análise. Fisicamente, as rolhas comprimiram de acordo com a adaptação necessária ao gargalo da garrafa e a absorção de líquido foi muito baixa, garantindo assim impermeabilidade. Relativamente às forças de extração, apenas as rolhas Naturais que permaneceram na posição vertical é que apresentam valores dentro dos limites, no entanto, é de notar que devido ao longo período de tempo do ensaio, a diminuição das forças de extração já era esperada.

CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO

O objetivo principal desta dissertação consistiu no desenvolvimento e implementação, a nível industrial, de novos tratamentos de superfície para rolhas de cortiça capsuladas, mais resistentes e estáveis ao contacto com soluções hidroalcoólicas ácidas. Estes tratamentos são à base de elastómeros de silicões e/ou parafinas com diferentes pontos de fusão e têm como objetivo reduzir a libertação de partículas de cortiça para a bebida. Realizou-se, ainda, a caracterização de rolhas revestidas com quitosano que, durante seis meses, passaram por um teste de envelhecimento em garrafas com soluções alcoólicas ácidas. Estas soluções foram avaliadas visualmente, com o intuito de verificar a existência de partículas e a alteração da cor.

Após a aplicação dos tratamentos de superfície à base de elastómeros de silicone e/ou de parafinas, as rolhas passaram por uma caracterização completa, com o intuito de verificar as propriedades físicas que apresentavam após tratadas. Assim, começou-se por determinar a quantidade de partículas libertadas por rolha onde foi possível verificar que, quando em contacto com 200 mL de água, as rolhas revestidas com os tratamentos à base apenas de parafina (*P1*, *P2* e *P3*) são as que libertam maior teor de partículas ($0,89-1,30 \text{ mg} \cdot \text{rolha}^{-1}$), sendo que este aumenta com o aumento do ponto de fusão da parafina, devido ao gradiente de temperatura entre a aplicação do composto e o tambor da máquina, levando a uma pior distribuição do tratamento na rolha. Por sua vez, os tratamentos à base de elastómeros de silicone garantem uma melhor proteção da rolha, libertando pequenas quantidades de partículas para a solução. Nas condições mais próximas da realidade, em soluções alcoólicas ácidas, os tratamentos à base de elastómeros de silicone diminuem significativamente o teor de partículas, ao contrário dos tratamentos com parafina, que aumentam estes valores. As rolhas com os tratamentos *EA3* e *EB2* foram as que apresentaram melhores resultados nestes testes, libertando apenas, em condições mais severas, 0,11 e 0,14 $\text{mg} \cdot \text{rolha}^{-1}$, respetivamente. Comparando os resultados obtidos com os dois tratamentos utilizados como referência, verifica-se que, a presença de elastómero de silicone na composição do tratamento traduz-se numa melhor proteção das rolhas, impedindo que ocorra a libertação de pó para a solução.

A caracterização destes tratamentos permitiu concluir que a parafina aumenta o coeficiente de atrito entre a rolha e o gargalo da garrafa, aumentando assim a força necessária para inserir e extrair a rolha. Pelo contrário, devido às suas propriedades lubrificantes, os elastómeros de silicone diminuem os valores das forças de inserção e de extração, podendo levar a problemas de estanquicidade. Os tratamentos à base de ambos os compostos são os que se traduzem em melhores resultados de forças. Para assegurar a colagem da cápsula à rolha, nos tratamentos com elastómero de silicone, é necessário adicionar uma etapa de retificação de forma a retirar todo o tratamento do topo da mesma.

Finalmente, concluiu-se que todos os tratamentos aplicados conferiram impermeabilidade, impediram a progressão capilar na rolha e aumentaram a hidrofobicidade da mesma. Os tratamentos *EA3* e *EB2* foram os que apresentaram melhores resultados em todos os testes, reduzindo ainda a migração dos compostos fenólicos da cortiça para a solução.

Relativamente aos tratamentos com quitosano, começou por se analisar, visualmente, a alteração da cor das soluções das garrafas e a existência de partículas nas mesmas, após seis meses em envelhecimento. Verificou-se que as soluções contidas nas garrafas vedadas com rolhas NeutroTop não apresentaram alteração de cor, ao contrário do que se observou nas rolhas Naturais. No caso das garrafas com rolhas Naturais, verificou-se a alteração da cor das soluções para amarelado, devido aos compostos fenólicos. Esta alteração foi mais notória nas garrafas que foram armazenadas na posição horizontal, devido ao contacto entre a rolha e a solução. Quando comparado com as soluções das garrafas vedadas com rolhas revestidas com *R0* e *R4* verificou-se que o quitosano permitiu uma menor migração dos taninos. No que diz respeito à presença de partículas, esta foi mais visível nas rolhas NeutroTop, armazenadas na posição horizontal. No entanto, foi impossível identificar os compostos presentes nas mesmas devido à quantidade de resíduo obtido, insuficiente para realizar uma análise química. Com o objetivo de reproduzir os resultados obtidos, realizou-se um teste de envelhecimento acelerado (teste B), com rolhas Naturais, em condições de temperatura e de armazenamento mais extremas. Neste teste não se observou uma alteração de cor das soluções tão notória como no teste A e as partículas observadas não se assemelhavam às do teste anterior, pelo que foi impossível identificar o tipo de partículas presentes nas soluções.

Por fim, realizou-se uma caracterização física das rolhas, onde se verificou que os tratamentos de quitosano asseguram as propriedades das rolhas, garantindo impermeabilidade. A diminuição de diâmetro observada em ambos os testes estava de acordo com as compressões de cada tipo de rolha, devido à adaptação da rolha ao gargalo. No que diz respeito às forças de extração, apenas as rolhas Naturais que estiveram na posição vertical é que apresentam valores dentro dos limites aceitáveis. As restantes apresentam valores muito baixos.

Como trabalho futuro, o próximo passo dos tratamentos à base de elastómero de silicone e de parafinas seria a aplicação a rolhas NeutroTop de forma a verificar se nestas rolhas os resultados são positivos, tal como nas rolhas Naturais. Relativamente ao estudo do quitosano, é sugerida a repetição do teste de envelhecimento, mas em quantidades superiores, de forma a ser possível identificar as partículas para confirmar se o tratamento é mantido na superfície da rolha ou se migra para a solução. Seria interessante, de igual modo, desenvolver um método a partir do qual seja possível quantificar a quantidade de tratamento que permaneceu na rolha, ou seja, um método de quantificação do quitosano. Recomendo, ainda, continuar a caracterização das rolhas que passaram pelo teste B, de forma ser possível comparar com todos os resultados do teste A.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Corticeira Amorim, «Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça». Disponível em: <https://www.amorim.com/>. [Acedido: 08-Abr-2019].
- [2] Amorim, «Manual de acolhimento, Amorim & Irmãos, S.A.», 2018.
- [3] Corticeira Amorim, «Amorim Cork». Disponível em: <https://www.amorimcork.com/pt/>. [Acedido: 10-Abr-2019].
- [4] Amorim TopSeries, «Top Series Amorim | Top Series». Disponível em: <https://www.amorimtopseries.com/>. [Acedido: 15-Abr-2019].
- [5] Amorim, «Amorim TopSeries Unit». pp. 1–16, 2015.
- [6] I. M. Aroso, A. R. Araújo, R. A. Pires, e R. L. Reis, «Cork: Current Technological Developments and Future Perspectives for this Natural, Renewable, and Sustainable Material», *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, n. 12, pp. 11130–11146, Dez. 2017.
- [7] G. B. Cooke, *Cork and the Cork Tree*. 1961.
- [8] S. P. Silva, M. A. Sabino, E. M. Fernandes, V. M. Correlo, L. F. Boesel, e R. L. Reis, «Cork: properties, capabilities and applications», *Int. Mater. Rev.*, vol. 50, n. 6, pp. 345–365, Jul. 2005.
- [9] APCOR, «Cortiça | Matéria-prima», *Cork Inf. Bur.*, pp. 1–6, 2019.
- [10] H. Pereira, «The Rationale behind Cork Properties: A Review of Structure and Chemistry», *BioResources*, vol. 10, n. 3, p. 23, Jul. 2015.
- [11] H. Pereira, *Cork: Biology, Production and Uses*. Elsevier, 2007.
- [12] M. C. P. Menor, P. S. Ros, A. M. García, e M. J. A. Caballero, «Granulated cork with bark characterised as environment-friendly lightweight aggregate for cement based materials», *J. Clean. Prod.*, vol. 229, pp. 358–373, 2019.
- [13] L. Gil, «A cortiça como material de construção - Manual Técnico», em APCOR, 2007.
- [14] H. Pereira e J. Graça, «Cork Suberin : A Glyceryl Based Polyester», *Holzforschung*, vol. 51, n. January, pp. 225–234, 1997.
- [15] A. Gandini, C. Pascoal Neto, e A. J. D. Silvestre, «Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, n. 10, pp. 878–892, Out. 2006.
- [16] S. Laurichesse e L. Avérous, «Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, n. 7, pp. 1266–1290, Jul. 2014.
- [17] H. L. Richards, P. G. L. Baker, e E. Iwuoha, «Metal Nanoparticle Modified Polysulfone Membranes for Use in Wastewater Treatment: A Critical Review», *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.*, vol. 02, pp. 183–193, 2012.

- [18] J. Abenojar, A. Q. Barbosa, Y. Ballesteros, J. C. Del Real, L. F. M. Da Silva, e M. A. Martínez, «Effect of surface treatments on natural cork: Surface energy, adhesion, and acoustic insulation», *Wood Sci. Technol.*, vol. 48, pp. 207–224, 2014.
- [19] APCOR, «Manual técnico das rolhas», 2015.
- [20] Confédération Européenne du Liège, «Código Internacional das Práticas Rolheiras - Versão 6.05», 2013.
- [21] APCOR, «APCOR – Rolhas Naturais». Disponível em: <http://www.apcor.pt/cortica/processo-de-transformacao/percurso-industrial/rolhas-naturais/>. [Acedido: 02-Abr-2019].
- [22] H. Pereira, «Production of cork stoppers and discs», em *Cork*, 2007, pp. 263–288.
- [23] APCOR, «Rolhas de Cortiça», *Inf. Bur.*, pp. 1–8, 2019.
- [24] J. R. Gonzalez-Adrados, M. C. Garcia-Vallejo, M. J. Caceres-Esteban, J. L. Garcia De Ceca, F. Gonzalez-Hernandez, e R. Calvo-Haro, «Control by ATR-FTIR of surface treatment of cork stoppers and its effect on their mechanical performance», *Wood Sci. Technol.*, vol. 46, n. 1–3, pp. 349–360, 2012.
- [25] C. Ortega-Fernández, J. R. González-Adrados, M. C. García-Vallejo, R. Calvo-Haro, e M. J. Cáceres-Esteban, «Characterization of surface treatments of cork stoppers by FTIR-ATR», *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, n. 14, pp. 4932–4936, 2006.
- [26] M. Freund, R. Csikós, S. Keszthelyi, e G. Y. Mózes, «Paraffin products: properties, technologies, applications», em *Developments in Petroleum Science*, 14, vol. 14, G. Mózes, Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands and Akadémiai Kiadó, The Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary, 1982, pp. 240–329.
- [27] F. Asinger, *PARAFFINS chemistry and technology*. 1968.
- [28] ATDM CO.LTD, «Paraffin application in industry». Disponível em: <https://atdmco.com/wiki-paraffin+application+in+industry-136.html>. [Acedido: 26-Jun-2019].
- [29] J. P. Gervais, D. Labadie, e J. M. Riboulet, «Le Bouchon: Choix et Contrôle.», em *Vigne et Vin Publications Internationales: Boudeux (France)*, 2002.
- [30] A. Colas e J. Curtis, «Silicone Biomaterials: History and Chemistry», em *Biomaterials Science*, 2005, pp. 80–86.
- [31] J. A. Dumesic, G. W. Huber, e M. Boudart, «Muller-Rochow Synthesis: The Direct Process to Methylchlorosilanes», em *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 1, 2008, p. 2635.
- [32] Charles E. Ophardt, «Silicone Polymers», 2003. Disponível em: <http://chemistry.elmhurst.edu/vchembook/404silicone.html>. [Acedido: 28-Ago-2019].

- [33] F. D. Zhang, T. O'Lenick, e R. Vreckovnik, «Effect of organo-functional additives on silicone elastomers: providing useful & desirable properties for cosmetic and personal care products», *Euro Cosmet.*, vol. 10, n. September, pp. 28–31, 2014.
- [34] P. Jerschow, «Silicone elastomers», em *Rapra Review Reports*, vol. 12, n. 137, 2001, p. 174.
- [35] M. Eikenes, M. Fongen, L. Roed, e Y. Stenstrøm, «Determination of chitosan in wood and water samples by acidic hydrolysis and liquid chromatography with online fluorescence derivatization», *Carbohydr. Polym.*, vol. 61, n. 1, pp. 29–38, 2005.
- [36] D. I. Sánchez-Machado, J. López-Cervantes, M. A. Correa-Murrieta, R. G. Sánchez-Duarte, P. Cruz-Flores, e G. S. de la Mora-López, «Chitosan», em *Nonvitamin and Nonmineral Nutritional Supplements*, Culiacán, Sinaloa, Mexico: Elsevier, 2019, pp. 485–493.
- [37] E. Szymańska e K. Winnicka, «Stability of Chitosan—A Challenge for Pharmaceutical and Biomedical Applications», *Mar. Drugs*, vol. 13, n. 4, pp. 1819–1846, Abr. 2015.
- [38] M. Abou-Shoer, «A Simple Colorimetric Method for the Evaluation of Chitosan», *Am. J. Anal. Chem.*, vol. 01, n. 02, pp. 91–94, 2010.
- [39] D. Paiva, C. Gonçalves, I. Vale, M. M. S. M. Bastos, e F. D. Magalhães, «Oxidized Xanthan Gum and Chitosan as Natural Adhesives for Cork», *Polymers (Basel)*, vol. 8, n. 259, pp. 1–13, 2016.
- [40] M. N. V. R. Kumar, «A review of chitin and chitosan applications», *Reactive Funct. Polym.*, vol. 46, pp. 1–27, 2000.
- [41] A. Gandini e M. Belgacem, *Monomers , Polymers and Composites form Renewable Resources*. 2008.
- [42] A. Adlim e M. A. Bakar, «PREPARATION OF CHITOSAN-GOLD NANOPARTICLES: PART 1 (OF 2). EFFECT OF REDUCING TECHNIQUE», *Indones. J. Chem.*, vol. 8, n. 2, pp. 184–188, Jun. 2008.
- [43] M. S. Thomas, R. R. Koshy, S. K. Mary, S. Thomas, e L. A. Pothan, «Starch , Chitin and Chitosan Based Composites and Nanocomposites», em *Springer Brieds in Molecular Science Biobased Polymers*, 2019, p. 65.
- [44] A. H. Jawad, S. S. A. Norrahma, B. H. Hameed, e K. Ismail, «Chitosan-glyoxal film as a superior adsorbent for two structurally different reactive and acid dyes: Adsorption and mechanism study», *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 135, pp. 569–581, Ago. 2019.
- [45] Q. YANG, F. DOU, B. LIANG, e Q. SHEN, «Studies of cross-linking reaction on chitosan fiber with glyoxal», *Carbohydr. Polym.*, vol. 59, n. 2, pp. 205–210, Jan. 2005.
- [46] R. A. de Medeiros, J. de A. Fernandes Neto, e M. H. C. de V. Catão, «Avaliação do pH ácido e potencial erosivo de bebidas alcoólicas», *Arch. Heal. Investig.*, vol. 7, n. 7, pp. 254–257, 2018.

- [47] N. Suderman, M. I. N. Isa, e N. M. Sarbon, «The effect of plasticizers on the functional properties of biodegradable gelatin-based film: A review», *Food Biosci.*, vol. 24, pp. 111–119, 2018.
- [48] J. Monteiro, «Desenvolvimento e validação de novos tratamentos de superfície para rolhas bartop», Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), 2018.

ANEXO I – RESULTADOS VISUAIS DO ENSAIO DE ENVELHECIMENTO ACELERADO DO QUITOSANO

Tabela I 1 - Resultados, em formato digital, do aspeto das rolhas antes, ao fim de 7 dias e ao fim de 15 dias do teste de envelhecimento acelerado.

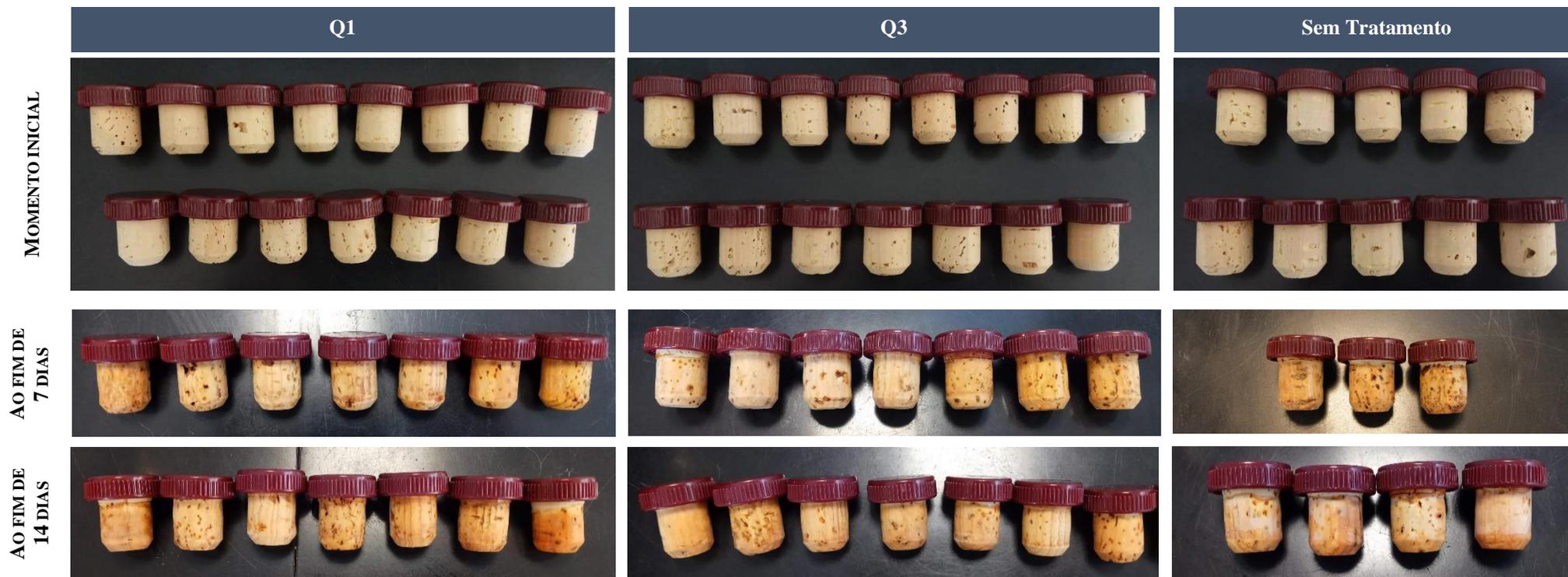


Tabela 12 - Resultados, em formato digital, da avaliação da cor e da presença de partículas nas soluções contidas nas garrafas durante o teste de envelhecimento acelerado.

